

SÉRIE A, N° 3350

N° D'ORDRE: 4222

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN DURUP

1^{re} THÈSE. — « LES MÉCANISMES DE LA RADIOLYSE DU POLYSTYRÈNE EN
SOLUTION DILUÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Juin 1959 devant la Commission d'examen.

M ^{lle} CAUCHOIS,	<i>Président.</i>
MM. CHAMPETIER, MAGAT.	} <i>Examineurs.</i>

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1959

SÉRIE A, N° 3350
N° D'ORDRE: 4222

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN DURUP

1^{re} THÈSE. — « LES MÉCANISMES DE LA RADIOLYSE DU POLYSTYRÈNE EN
SOLUTION DILUÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Juin 1959 devant la Commission d'examen.

M ^{lle} CAUCHOIS,	<i>Président.</i>
MM. CHAMPETIER, MAGAT.	} <i>Examineurs.</i>

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÈRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	MALAVARD	T	Aviation.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	NORMANT	T	Chimie organique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	BENARD	T	Chimie minérale.
PÈRÈS	T	Mécanique des Fluides et applications.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
J. BOURCART	T	Géographie physique et géologie dynamique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	ULRICH	T	Physiologie Végétale.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
WYART	T	Minéralogie.	Mlle LE BRETON	T	Physiologie générale.
TEISSIER	T	Zoologie.	SALEM	T	Mathématiques générales.
MANGENOT	T	Biologie Végétale.	LELONG	T	Mathématiques générales.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
MONNIER	T	Physiologie générale.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
H. CARTAN	T	Mathématiques (ENS).			
LAFFITTE	T	Chimie générale.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
COULOMB	T	Physique du Globe.	ROCH E.	T	Géologie.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (SPCN).	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
P. DRACH	T	Zoologie.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	LENNUIER		Physique (M.G.P.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	RIZET		Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	ROUTHIER		Géologie appliquée.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	Mme TONNELAT	T	Théorie physique.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (PCB).	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	AIGRAIN	T	Electrotechnique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	BRUSSET		Chimie minérale.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	M. LÉVY		Physique théorique.
SOLEILLET	T	Physique.	Mme CHAIX		Chimie biologique.
FORTIER	T	Mécanique expériment. des fluides.	Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (P.C.B.).
DANJON	T	Astronomie.	PIAUX		Chimie (P.C.B.).
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LEDERER		Chimie des substances organiques naturelles.
PETIT	T	Biologie maritime.			
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	Mme DUBREIL	T	Mathématiques.
GALLIEN	T	Embryologie.	Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
EICHHORN	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).	COTTE	T	Physique (M. P. C.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.	DUBOIS (J. E)	T	Chimie (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).
L'HÉRITIER	T	Génétique.	LE ROLLAND		Mécanique des fluides.
GRIVET	T	Radioélectricité.	A. MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
PONCIN	T	Mécanique Générale.	OLMER	T	Énergétique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	ROUAULT	T	Physique générale.
QUÉLET	T	Chimie organique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	BARCHIEWITZ		Chimie Physique.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	BROSSEL		Physique atomique.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BUSER		Biologie animale (P.C.B.).
JUNG	T	Pétrographie.	CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	CASTAING		Physique Générale.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	CURIEN		Minéralogie et cristallographie.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.	MOYSE		Physiologie végétale.
VASSY	T	Physique de l'Atmosphère.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
M. PRUVOST	T	Géologie.	POSSOMPÈS		Biologie Animale (P.C.B.).
AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).	PULLMANN		Chimie Théorique.
HOCART	T	Minéralogie.	TEILLAC		Physique Nucléaire et Radioactivité.
J. P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).	TONNELAT		Biologie physico-chimique.
COUTEAUX	T	Biologie Animale (P.C.B.).	VILLE		Econométrie.
MAY	T	Biologie Animale (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
CHOQUET	T	Calcul différentiel et Intégral.	DODÉ	T	Chimie
FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).	FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).
GUINIER	T	Physique des solides.	GUINCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
FORTET	T	Calcul des probabilités.	Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégral.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
			CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
			DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
			DENY	T	Mathématiques (Orsay).
			P. GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
			G. LUCAS	T	Géologie.

Secrétaire général..... C. MONNIER.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. MAGAT qui a dirigé cette étude avec une bienveillance et une attention infinies, et dont l'enseignement est à la source des essais d'approfondissement théorique qu'elle comporte.

Je prie respectueusement M. BAUER et M^{lle} CAUCHOIS d'accepter mes remerciements pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je dois beaucoup à M. CHAPIRO, dont les conseils patients m'ont épargné bien des faux pas dans mes premières années de recherche.

Que M^{me} DURUP et mes camarades de travail, particulièrement M^{me} DANON, M^{me} FAYARD, M^{me} BERNAS et M. BOUBY, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance affectueuse pour l'aide que m'ont apportée les discussions et échanges que nous avons eus.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550417_0019

I. — Etude théorique de la variation des poids moléculaires moyens en nombre, en poids, viscosimétrique et du type Z.

Mesure du nombre de coupures des chaînes.

I. Introduction.

La dégradation des hauts polymères par les rayonnements ionisants en solution a été étudiée par plusieurs auteurs (1, 2, 3, 4, 5).

Dans la plupart de ces travaux, la dégradation était suivie par la mesure de la viscosité de la solution. D'autres grandeurs physiques peuvent mesurer la dégradation: pression osmotique, vitesse de sédimentation, constante de diffusion.

L'objet de cet article est de rattacher de façon précise la variation de ces grandeurs, en particulier de l'indice limite de viscosité (*) $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (1/c) \ln \eta/\eta_0$ (c : concentration en g/cm³, η_0 : viscosité du solvant pur), au nombre de coupures des chaînes de polymère.

Il est nécessaire pour cela de déterminer la variation des divers poids moléculaires moyens entrant dans le calcul de ces grandeurs.

Ce problème a déjà été traité par plusieurs auteurs qui étudiaient la dégradation thermique ou chimique (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14) et la dégradation par les ondes ultrasonores (15).

Les hypothèses faites par ces auteurs sont les suivantes:

1° le polymère initial est une fraction homogène;

2° les coupures affectent avec la même probabilité chaque liaison, quelle que soit la chaîne à laquelle elle appartient.

JELLINEK et WHITE (15) ont généralisé au cas où la probabilité de coupure d'une liaison dépend de la longueur de la chaîne intéressée et où les chaînes inférieures à une certaine longueur cessent d'être coupées.

Enfin, SIMHA (14) a aussi étudié les hypothèses suivantes:

(*) Les notations et la nomenclature des poids moléculaires moyens et des viscosités sont celles qu'a adoptées le Conseil de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (15 septembre 1951 (7)).

a) coupures affectant de préférence les extrémités des chaînes;

b) coupures affectant avec la même probabilité chaque chaîne.

Deux méthodes de calcul sont utilisées dans ces divers travaux:

1° calcul de la probabilité de formation d'une chaîne de longueur donnée à partir de la chaîne initiale (8, 10, 11, 12, 13).

2° résolution des équations de la cinétique appliquées aux chaînes de chaque longueur (9, 12, 14, 15).

La méthode que nous utilisons ici se base sur l'étude de la variation élémentaire de la distribution des masses moléculaires pendant un temps infiniment petit. Le calcul est conduit en assimilant cette distribution à une distribution continue. Cette approximation est parfaitement valable pour les hauts polymères et jusqu'à des chaînes de quelques dizaines de chaînons, l'erreur étant de l'ordre de grandeur de l'inverse du nombre de chaînons.

D'autre part, nous avons choisi comme variable le nombre de coupures des chaînes et non le temps, ce qui permettra de faire l'étude cinétique du processus chimique indépendamment du calcul des grandeurs physiques.

Cette méthode a l'avantage de s'appliquer non seulement à une distribution initiale homogène, mais aussi à un polymère non fractionné obtenu en solution. D'autre part, les résultats relativement simples permettent le calcul aussi bien des poids moléculaires moyens du type Z et viscosimétrique que des poids moléculaires moyens en nombre et en poids.

La principale hypothèse que nous ferons est que les coupures affectent avec la même probabilité chaque liaison de n'importe quelle chaîne.

Nous allons d'abord rappeler l'expression des grandeurs physiques que nous nous proposons de déterminer.

Posons pour cela :

$$S_p = \sum M_i^p n_i, \quad (1)$$

où n_i est le nombre de chaînes par unité de volume ayant M_i pour poids moléculaire, et où p prendra diverses valeurs entières ou non.

Cette expression deviendra pour une distribution continue :

$$S_p = \int M^p dn, \quad (1 a)$$

où dn est le nombre de chaînes par unité de volume dont le poids moléculaire est compris entre M et $M + dM$.

L'indice limite de viscosité $[\eta]$ est donné par l'expression ⁽⁶⁾ :

$$[\eta] = k \bar{M}_a^a = k \frac{\sum M_i^{a+1} n_i}{\sum M_i n_i} = k \frac{S_{a+1}}{S_1} \quad (2)$$

k et a sont identiques aux coefficients de la formule valable pour une fraction :

$$[\eta] = k M^a$$

Pour $a = 1$, $\bar{M}_a$ devient le poids moléculaire moyen en poids :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i}$$

La pression osmotique est proportionnelle à la moyenne :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i n_i}{\sum n_i} = \frac{S_1}{n}, \quad (3)$$

n étant le nombre total de chaînes par unité de volume.

La vitesse de sédimentation fait intervenir la moyenne :

$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_i^3 n_i}{\sum M_i^2 n_i} = \frac{S_3}{S_2} \quad (4)$$

Il suffira donc, dans ces divers cas, de calculer n , S_1 , S_2 , S_3 et S_{a+1} .

2. Calcul des sommes pour une distribution continue.

Soit dn le nombre de moles par unité de volume dont le poids moléculaire est compris entre M et $M + dM$.

La fonction de distribution $f(M)$ est définie par la relation :

$$dn = f(M) dM \quad (5)$$

Il est facile de voir la signification de $f(M)$ pour

la distribution réelle discontinue des masses moléculaires. En effet, soit m le poids moléculaire d'un chaînon. M sera égal à Nm , N étant le nombre de chaînons.

Faisons $dM = m$ dans la formule (5), dn est alors le nombre de chaînes de poids moléculaire M , soit $f(M) m$.

$f(M)$ est donc égal, au facteur $1/m$ près, au nombre de chaînes de poids moléculaire M .

Revenons à la distribution continue. On aura d'après (1 a) :

$$S_p = \int_{M=0}^{\infty} M^p \frac{dn}{dM} dM = \int_{M=0}^{\infty} M^p f(M) dM \quad (1 b)$$

Nous allons donner l'expression de $f(M)$ et des sommes S_p dans les deux cas particuliers qui seront utilisés par la suite comme distributions initiales.

a) Fraction étroite à distribution uniforme entre $M_0 - \frac{\epsilon}{2}$ et $M_0 + \frac{\epsilon}{2}$

$$f(M) = \begin{cases} 0 & \text{pour } \begin{cases} M < M_0 - \frac{\epsilon}{2} \\ M > M_0 + \frac{\epsilon}{2} \end{cases} \\ \frac{n}{\epsilon} & \text{pour } M_0 - \frac{\epsilon}{2} \leq M \leq M_0 + \frac{\epsilon}{2} \end{cases} \quad (5 a)$$

Les sommes S_p se calculent d'après (1 b) :

$$\begin{cases} S_1 = M_0 n \\ S_2 = \left(M_0^2 + \frac{\epsilon^2}{12} \right) n \\ S_3 = M_0 \left(M_0^2 + \frac{\epsilon^2}{4} \right) n \\ S_{1+a} = M_0^{a-1} \left(M_0^2 + \frac{a(a+1)}{24} \epsilon^2 + \dots \right) n \end{cases} \quad (6 a)$$

Les poids moléculaires moyens s'en déduisent d'après (2), (3), (4) :

$$\bar{M}_n = M_0 \quad (3 a)$$

$$\bar{M}_w = M_0 + \frac{\epsilon^2}{12 M_0} \quad (7 a)$$

$$\bar{M}_z = M_0 \frac{M_0^2 + \frac{\epsilon^2}{4}}{M_0^2 + \frac{\epsilon^2}{12}} \quad (4 a)$$

$$\bar{M}_a^a = M_0^a \left(1 + \frac{a(a+1)}{24} \epsilon^2 + \dots \right) \quad (2 a)$$

La largeur de la fraction peut être mesurée par la quantité :

$$\frac{\bar{M}_w - \bar{M}_n}{\bar{M}_n} = \frac{\epsilon^2}{12 M_0^2} \quad (8 a)$$

Cette quantité se réduit à 0 pour une fraction uniforme ($\varepsilon = 0$).

b) Polymère non fractionné.

Nous admettrons qu'un polymère formé en solution présente la distribution suivante donnée par SCHULZ (16), puis KUNST et MAGAT (17):

$$n_i = \frac{nm}{\bar{M}_n \exp\left(\frac{M_i}{\bar{M}_n}\right)}$$

où n , n_i , m , M_i , $\bar{M}_n$ ont les mêmes significations que plus haut.

La distribution continue équivalente est:

$$f(M) = \frac{n_i}{m} = \frac{n}{\bar{M}_n \exp\left(\frac{M}{\bar{M}_n}\right)} \quad (5 b)$$

Les sommes S_p sont d'après (1 b):

$$\begin{cases} S_1 = \bar{M}_n n \\ S_2 = 2 \bar{M}_n^2 n \\ S_3 = 6 \bar{M}_n^3 n \\ S_{1+a} = \Gamma(a+2) \bar{M}_n^{1+a} n \end{cases} \quad (6 b)$$

où la fonction $\Gamma(p) = \int_0^\infty e^{-x} x^{p-1} dx$ est la généralisation de la factorielle $(p-1)!$

Les poids moléculaires moyens sont d'après (2) (3), (4):

$$\bar{M}_n \quad (3 b)$$

$$\bar{M}_w = 2 \bar{M}_n \quad (7 b)$$

$$\bar{M}_z = 3 \bar{M}_n \quad (4 b)$$

$$\bar{M}_a = \Gamma(a+2) \bar{M}_n^a \quad (2 b)$$

La largeur de cette distribution est:

$$\frac{\bar{M}_w - \bar{M}_n}{\bar{M}_n} = 1 \quad (8 b)$$

3. Effet des coupures intervenant pendant un intervalle de temps δt petit.

Considérons une distribution initiale définie par $f(M)$, d'où n_0 , $(S_1)_0$, $(S_2)_0$, ..., $(S_p)_0$.

Après un temps t , soit u le nombre de coupures par unité de volume; u croît avec t , par exemple linéairement si la vitesse de la réaction de dégradation est constante.

Nous allons chercher ce que deviennent les sommes S_p en fonction de u , et pour cela nous allons d'abord déterminer leur variation pendant un intervalle de temps infiniment petit δt .

Soit δu le nombre de coupures pendant l'intervalle de temps δt .

a) Variation du nombre de chaînes de poids moléculaire compris entre M et $M + dM$.

Soit toujours dn le nombre de moles par unité de volume ayant un poids moléculaire compris entre M et $M + dM$.

Le nombre de liaisons contenues dans ces chaînes sera $M/m dn$ (*).

Le nombre total de liaisons par unité de volume sera:

$$\int_{M=0}^{\infty} \frac{M}{m} dn = \frac{S_1}{m}$$

Par conséquent, δu étant le nombre total de coupures pendant le temps δt , le nombre de coupures affectant les chaînes de l'intervalle $M - M + dM$ sera d'après l'hypothèse de l'attaque équiprobable de chaque liaison:

$$\delta u \frac{\frac{M}{m} dn}{\frac{S_1}{m}} = \delta u \frac{M dn}{S_1} = \delta u \frac{M f(M) dM}{S_1}$$

Le nombre de chaînes apparaissent dans l'intervalle $M - M + dM$ pendant le même intervalle de temps est:

α) à partir de chaînes de l'intervalle

$$M' - M' + dM' \quad (M' > M):$$

$$\delta u \frac{M' dn'}{S_1} \cdot 2 \frac{dM}{M'}$$

puisque chaque chaîne coupée en donne deux dont chacune a la probabilité dM/M' d'être dans l'intervalle $M - M + dM$:

β) au total:

$$\delta u \cdot 2 \frac{dM}{S_1} \int_M^\infty \frac{dn'}{dM'} dM' = \delta u \cdot 2 \frac{dM}{S_1} \int_M^\infty f(M') dM'$$

La variation de dn est donc:

$$\delta(dn) = -\delta u \cdot \frac{M f(M) dM}{S_1} + \delta u \cdot 2 \frac{dM}{S_1} \int_M^\infty f(M') dM' \quad (9)$$

La variation de $f(M) = dn/dM$ est:

$$\delta f(M) = \frac{\delta u}{S_1} \left(-M f(M) + 2 \int_M^\infty f(M') dM' \right) \quad (10)$$

(*) L'écart d'une unité entre le nombre de chaînons et le nombre de liaisons est négligeable. L'erreur est de l'ordre de l'inverse carré du nombre moyen de chaînons.

On en déduit les variations des sommes n , S_1 , S_2 , ..., S_p , d'après les équations (9) et (1 b).

b) Variations de n , S_1 , S_2 , ..., S_p .

$$\begin{aligned} \delta n &= \frac{\delta u}{S_1} \left(- \int_0^\infty M f(M) dM + 2 \int_0^\infty dM \int_M^\infty f(M') dM' \right) \\ \delta S_1 &= \frac{\delta u}{S_1} \left(- \int_0^\infty M^2 f(M) dM + 2 \int_0^\infty M dM \int_M^\infty f(M') dM' \right) \\ \delta S_2 &= \frac{\delta u}{S_1} \left(- \int_0^\infty M^3 f(M) dM + 2 \int_0^\infty M^2 dM \int_M^\infty f(M') dM' \right) \\ &\dots\dots\dots \\ \delta S_p &= \frac{\delta u}{S_1} \left(- \int_0^\infty M^{p+1} f(M) dM + 2 \int_0^\infty M^p dM \int_M^\infty f(M') dM' \right) \end{aligned} \quad (11)$$

Poursuivons le calcul dans le cas général de δS_p .

Le premier terme $\int_0^\infty M^{p+1} f(M) dM$, est donné immédiatement : c'est S_{p+1} .

Le deuxième terme, $\int_0^\infty M^p dM \int_M^\infty f(M') dM'$ soit I] demande un calcul plus compliqué qui est donné dans l'annexe I. On trouve :

$$I_p = \frac{S_{p+1}}{p+1}$$

D'où :

$$\delta S_p = \frac{\delta u}{S_1} \left(-S_{p+1} + 2 \frac{S_{p+1}}{p+1} \right)$$

ou :

$$\delta S_p = -\delta u \frac{p-1}{p+1} \frac{S_{p+1}}{S_1} \quad (12)$$

Faisons, en particulier, $p = 0, 1, 2$:

$$\begin{cases} \delta n = \delta u \\ \delta S_1 = 0 \\ \delta S_2 = -\frac{S_3}{3 S_1} \delta u \end{cases} \quad (13)$$

Les deux premières équations (13) pouvaient se déduire directement des hypothèses.

4, Effet des coupures produites pendant un temps fini, l'état initial étant une fraction homogène parfaite. Calcul de n , S_1 , S_2 , ..., S_p , (p entier).

a) *État initial.*

Pour une fraction idéale parfaitement homogène, les équations (6 a) se réduisent, en faisant $\epsilon = 0$, à :

$$\begin{cases} n = n_0 \\ S_1 = n_0 M_0 \\ S_2 = n_0 M_0^2 \\ \dots\dots\dots \\ S_p = n_0 M_0^p \end{cases} \quad (6 a')$$

b) Valeurs au temps t , après u coupures.

Nous allons intégrer les équations (13) et (12) en tenant compte de l'état initial.

α) Nombre total de chaînes n .

$\delta n = \delta u$, donc :

$$n = n_0 + n, \text{ résultat évident a priori} \quad (14)$$

β) Somme S_1 .

$\delta S_1 = 0$, donc :

$$S_1 = n_0 M_0, \text{ résultat également évident} \quad (15)$$

γ) Sommes S_2 , S_3 , ..., S_p (p entier).

D'après l'équation (12), on a les relations :

$$\begin{cases} \frac{\delta S_2}{\delta u} = -\frac{1}{3} \frac{S_3}{S_1} = -\frac{1}{3} \frac{S_3}{n_0 M_0} \\ \frac{\delta S_3}{\delta u} = -\frac{2}{4} \frac{S_4}{S_1} = -\frac{2}{4} \frac{S_4}{n_0 M_0} \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\delta S_p}{\delta u} = -\frac{p-1}{p+1} \frac{S_{p+1}}{S_1} = -\frac{p-1}{p+1} \frac{S_{p+1}}{n_0 M_0} \end{cases} \quad (16)$$

On peut en déduire les dérivées successives de S_2 :

$$\begin{cases} \frac{d S_2}{d u} = -\frac{1}{3} \frac{1}{n_0 M_0} S_3 \\ \frac{d^2 S_2}{d u^2} = \frac{1}{3} \frac{1}{n_0 M_0} \cdot \frac{2}{4} \frac{1}{n_0 M_0} S_4 \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d^p S_2}{d u^p} = (-1)^p \frac{2 p !}{(p+2) !} \frac{1}{n_0^p M_0^p} S_{p+2} \end{cases} \quad (17)$$

Calculons les valeurs que prennent ces dérivées pour $t = 0$, $u = 0$ [cf. équations (6 a')] :

$$\begin{cases} \left(\frac{d S_2}{d u} \right)_0 = -2 \frac{1 !}{3 !} M_0^2 \\ \left(\frac{d^2 S_2}{d u^2} \right)_0 = 2 \frac{2 !}{4 !} \frac{M_0^2}{n_0} \\ \dots\dots\dots \\ \left(\frac{d^p S_2}{d u^p} \right)_0 = (-1)^p 2 \frac{p !}{(p+2) !} \frac{M_0^2}{n_0^{p-1}} \end{cases} \quad (18)$$

D'où le développement de S_2 en série de MAC-MAURIN :

$$S_2 = 2 n_0 M_0^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3!} \frac{u}{n_0} + \frac{1}{4!} \left(\frac{u}{n_0} \right)^2 + \dots \right. \\ \left. + (-1)^p \cdot \frac{1}{(p+2)!} \left(\frac{u}{n_0} \right)^p + \dots \right)$$

On remarque que :

$$\frac{S^2}{2 n_0 M_0^2} \cdot \left(\frac{u}{n_0} \right)^2 = \frac{1}{2!} \left(\frac{u}{n_0} \right)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{u}{n_0} \right)^3 + \dots \\ + (-1)^{p+2} \frac{1}{(p+2)!} \left(\frac{u}{n_0} \right)^{p+2} + \dots$$

C'est le développement en série d'une exponentielle, privé de ses deux premiers termes :

$$\frac{S_2}{2 n_0 M_0^2} \left(\frac{u}{n_0} \right)^2 = e^{-\frac{u}{n_0}} - 1 + \frac{u}{n_0}$$

$$S_2 = 2 n_0 M_0^2 \left[\left(\frac{n_0}{u} \right)^2 \cdot e^{-\frac{u}{n_0}} + \frac{n_0}{u} - \left(\frac{n_0}{u} \right)^2 \right] \quad (19)$$

S_2 ne dépend que de la variable :

$$\frac{u}{n_0} = x \quad (20)$$

x est le nombre de coupures par chaîne initiale.
En fonction de x , l'expression de S_2 devient :

$$S_2 = 2 n_0 M_0^2 \left(\frac{e^{-x}}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) \quad (19a)$$

On en tire d'après (16) :

$$S_3 = -3 n_0 M_0 \frac{dS_2}{du}$$

ou :

$$S_3 = 6 n_0 M_0^3 \left[\left(\frac{n_0^2}{u^2} + \frac{2 n_0^3}{u^3} \right) e^{-\frac{u}{n_0}} + \frac{n_0^2}{u^2} - \frac{2 n_0^3}{u^3} \right] \quad (21)$$

ou :

$$S_3 = 6 n_0 M_0^3 \left[\left(\frac{1}{x^2} + \frac{2}{x^3} \right) e^{-x} + \frac{1}{x^2} - \frac{2}{x^3} \right] \quad (21a)$$

On en déduit les valeurs des grandeurs expérimentales $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$, $\bar{M}_z$:

$\bar{M}_n = \frac{S_1}{n}$ devient d'après (14) et (15) :

$$\bar{M}_n = \frac{M_0}{1+x} \quad (22)$$

$\bar{M}_w = \frac{S_2}{S_1}$ devient d'après (15) et (19 a) :

$$\bar{M}_w = 2 M_0 \left(\frac{e^{-x}}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) \quad (23)$$

Cette expression a déjà été donnée par SAKURADA et OKAMURA (13).

$\bar{M}_z = \frac{S_3}{S_2}$ devient d'après (19 a) et (21 a) :

$$\bar{M}_z = 3 M_0 \left(\frac{2}{x} + \frac{1}{1 - \frac{x}{e^{-x}}} \right) \quad (24)$$

5. Calcul des S_{1+a} (quand a n'est pas entier) et du poids moléculaire moyen viscosimétrique $\bar{M}_v$, l'état initial étant une fraction homogène parfaite.

Nous avons vu que l'indice limite de viscosité était donné par la formule :

$$[\eta] = k \bar{M}_a^a = k \frac{S_{a+1}}{S_1} \quad (2)$$

Nous admettons que le coefficient a ne varie pas au cours de la dégradation. Les résultats obtenus pour les diverses valeurs de a montreront le domaine de validité de cette hypothèse.

La somme S_{1+a} s'obtient par la même méthode que S_2 (§ 4). Les détails du calcul sont donnés dans l'annexe II. On trouve les deux formes équivalentes :

$$S_{1+a} = a(1+a) n_0 M_0^{1+a} \left(\frac{e^{-x}}{x} + \frac{x-a}{x^{a+1}} \int_0^x e^{-x} x^{a-1} dx \right) \quad (25)$$

ou :

$$S_{1+a} = (1+a) n_0 M_0^{1+a} \left(e^{-x} + \frac{x-a}{x^{a+1}} \int_0^x e^{-x} x^a dx \right) \quad (25a)$$

On en tire d'après (2) :

$$\bar{M}_v^a = a(1+a) M_0^a \left(\frac{e^{-x}}{x} + \frac{x-a}{x^{a+1}} \int_0^x e^{-x} x^{a-1} dx \right) \quad (26)$$

ou :

$$\bar{M}_v^a = (1+a) M_0^a \left(e^{-x} + \frac{x-a}{x^{a+1}} \int_0^x e^{-x} x^a dx \right) \quad (26a)$$

On en déduit la valeur relative de l'indice limite de viscosité :

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_{\text{initial}}} = \frac{\overline{M}_a^a}{\overline{M}_0^a}, \text{ qui ne dépend que de } x \text{ et } a. \quad (27)$$

6. Effet des coupures produites pendant un temps fini, l'état initial étant une solution de polymère non fractionné. Calcul de n , S_1 , S_2 , S_3 , S_{1+a} , $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$, $\overline{M}_z$, $\overline{M}_a^a$.

La méthode utilisée dans ce paragraphe est identique à celle des paragraphes 4 et 5.

La distribution initiale est cette fois celle d'un polymère non fractionné formé en solution.

Les sommes S_p ont été calculées au paragraphe 2 [équations (6 b)].

Les relations différentielles du paragraphe 3 sont évidemment conservées.

Après un nombre total de coupures égal à u , le nombre total de chaînes n et la somme S_1 prennent toujours les valeurs :

$$n = n_0 + u \quad (14)$$

$$S_1 = n_0 (\overline{M}_n)_0 \quad (15)$$

Dans le calcul de S_2 , les équations (16) et (17) sont conservées. Les équations (18) deviennent d'après (6 b) :

$$\begin{cases} \left(\frac{dS_2}{du} \right)_0 = -2 \frac{1}{3!} (\overline{M}_n)_0^2 \cdot 3! \\ \left(\frac{d^2S_2}{du^2} \right)_0 = 2 \frac{2!}{4!} (\overline{M}_n)_0^2 \cdot 4! \\ \dots \\ \left(\frac{d^pS_2}{du^p} \right)_0 = (-1)^p 2 \frac{p!}{(p+2)!} \frac{(\overline{M}_n)_0^2}{n_0^{p-1}} \cdot (p+2)! \end{cases} \quad (28)$$

D'où le développement de S_2 :

$$S_2 = 2 n_0 (\overline{M}_n)_0^2 \left(1 - \frac{u}{n_0} + \frac{u^2}{n_0^2} - \dots + (-1)^p \left(\frac{u}{n_0} \right)^p + \dots \right)$$

$$= \frac{2 n_0 (\overline{M}_n)_0^2}{1 + \frac{u}{n_0}}$$

$$S_2 = \frac{2 n_0 (\overline{M}_n)_0^2}{1+x} \quad (29)$$

On en tire d'après (16) :

$$S_3 = \frac{6 n_0 (\overline{M}_n)_0^3}{(1+x)^2} \quad (30)$$

On en déduit, d'après les équations (2), (3), (4) :

$$\overline{M}_n = \frac{(\overline{M}_n)_0}{1+x}, \quad \overline{M}_w = \frac{2(\overline{M}_n)_0}{1+x}, \quad \overline{M}_z = \frac{3(\overline{M}_n)_0}{1+x} \quad (31)$$

Le calcul de S_{1+a} et $\overline{M}_a^a$ est donné dans l'annexe III. On trouve :

$$S_{1+a} = \frac{n_0 (\overline{M}_n)_0^{1+a} \Gamma(a+2)}{(1+x)^a} \quad (32)$$

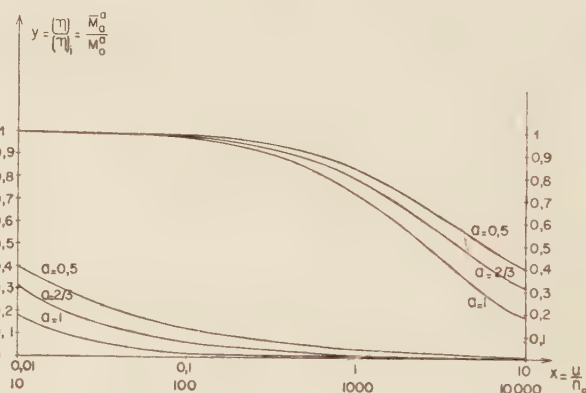
$\Gamma(a+2)$ a la même signification qu'au paragraphe 2 [équation (2 b)].

On en déduit, d'après (2) :

$$\overline{M}_a^a = \frac{(\overline{M}_n)_0^a \Gamma(a+2)}{(1+x)^a} \quad (*) \quad (33)$$

La valeur relative de l'indice limite de viscosité $[\eta]$ aura donc l'expression très simple :

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_{\text{initial}}} = \frac{1}{(1+x)^a} \quad (34)$$



Indice limite de viscosité en fonction du nombre de coupures par chaîne initiale (distribution initiale : polymère non fractionné).

7. Résultats numériques. Graphiques.

Les valeurs de $\frac{[\eta]}{[\eta]_{\text{initial}}} = \overline{M}_a^a$ sont données pour $a = 0,5, 2/3, 1$, et pour des valeurs de x allant

(*) Des résultats identiques à ceux des équations (31) et (33) ont été obtenus par la méthode statistique dans un travail de WATSON (W. F.) qui vient de paraître dans les *Trans. Faraday Soc.*, (nov. 1953), 49, 1369.

de 0,01 à 1 000, dans le tableau 1 (distribution initiale homogène) (*).

La figure donne les courbes correspondantes dans le cas où la distribution initiale est celle d'un polymère non fractionné. Elles permettent de

solution dans le chloroforme. Le polystyrène était un échantillon commercial de poids moléculaire moyen de quelques 100 000, que nous avons fractionné par précipitation au méthanol de la solution benzénique.

TABLEAU I

$$y = \frac{[\eta]}{[\eta]_i} = \frac{\bar{M}_a^a}{M_0^a}$$

x	$a = 0,5$	$a = 2/3$	$a = 1$
0	1	1	1
x petit	$1 - \frac{x}{5} + \frac{3}{70}x^2 + \dots$	$1 - \frac{x}{4} + \frac{5}{88}x^2 + \dots$	$1 - \frac{x}{3} + \frac{1}{12}x^2 + \dots$
0,01	0,9980	0,9975	0,9967
0,05	0,9901	0,9876	0,9835
0,1	0,9804	0,9756	0,9675
0,15	0,971	0,9638	0,9516
0,2	0,962	0,952	0,9365
0,25	—	—	—
0,3	0,945	0,930	0,9071
0,35	—	—	—
0,4	0,928	0,908	0,8790
0,45	—	0,897	—
0,5	0,910	0,886	—
0,55	—	0,876	—
0,6	0,892	0,866	0,820
0,65	—	0,857	—
0,7	0,877	0,848	—
0,8	0,862	0,829	0,774
0,9	0,850	0,814	—
1	0,835	0,798	0,736
2	0,724	0,664	0,567
5	0,534	0,449	0,320
10	0,400	0,314	0,18
20	0,290	0,197	0,095
50	0,186	0,1091	0,0392
100	0,132	0,0690	0,0198
200	0,0939	0,0439	0,00995
500	0,0595	0,0240	0,003992
1 000	0,0420	0,01505	0,001998
x grand	$\frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{x}}$	$\frac{1,505}{x^{2/3}}$	$\frac{2}{x}$

Indice limite de viscosité du nombre de coupures par chaîne initiale (distribution initiale homogène).

déterminer x , d'où le nombre de coupures $u = n_0 x$, à partir de la mesure de $\frac{[\eta]}{[\eta]_{\text{initial}}}$.

8. Application expérimentale.

Nous avons choisi comme exemple la dégradation par les rayons γ de polystyrène fractionné, en

(*) Pour $a=2/3$, les valeurs de $\int_0^x e^{-x} x^a dx$ ont été obtenues par intégration graphique. Des valeurs précises de cette fonction (fonction Γ incomplète) se trouvent dans les tables de PEARSON (18).

L'appareil de mesure utilisé est celui qu'ont décrit WALL et MAGAT (5). Il permet la détermination précise de la viscosité de la solution pour une concentration constante que nous avons prise de 1 ou 2.10^{-2} g/cm³.

Nous avons cherché une loi simple pour passer de la viscosité η de la solution à l'indice limite de viscosité $[\eta]$. Nous avons vérifié que les fractions du polymère utilisé et leurs produits de dégradation suivaient la loi donnée par HUGGINS (19):

$$\frac{\text{Ln } \frac{\eta}{\eta_0}}{c} = [\eta] - b [\eta]^2 c, \quad \text{avec } b \simeq 0,1$$

On aura donc :

$$\frac{\overline{M}_0^a}{M_0^a} = \frac{[\eta]}{[\eta]_{\text{initial}}} = \frac{1 - \sqrt{1 - 4 b L n \eta / \eta_0}}{(1 - \sqrt{1 - 4 b L n \eta / \eta_0})_{\text{initial}}}$$

On en déduit x à l'aide des courbes de la figure, p. 10.

La variation de x , nombre de coupures par chaîne initiale, en fonction du temps, sera étudiée dans un prochain article.

Annexe I. — Calcul de l'intégrale :

$$I_p = \int_0^\infty M^p dM \int_0^\infty f(M') dM'$$

Cette expression se calcule en intégrant par parties :

$$\begin{aligned} I_p &= \int_{M=0}^\infty \left[\int_M^\infty f(M') dM' \right] \cdot d \left[\frac{M^{p+1}}{p+1} \right] \\ &= \left[\frac{M^{p+1}}{p+1} \int_M^\infty f(M') dM' \right]_{M=0}^\infty + \int_0^\infty \frac{M^{p+1}}{p+1} f(M) dM \end{aligned}$$

Le terme entre crochets s'annule tant pour $M = 0$ que pour M infini. Il reste :

$$I_p = \frac{S_{p+1}}{p+1}.$$

Annexe II. Calcul de S_{1+a} (distribution initiale homogène).

Reprenons la formule (12) avec $p = 1 + a$, $2 + a$, ..., $p + a$:

$$\begin{cases} \frac{dS_{1+a}}{du} = -\frac{a}{2+a} \frac{S_{2+a}}{S_1} \\ \frac{dS_{2+a}}{du} = -\frac{1+a}{3+a} \frac{S_{3+a}}{S_1} \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dS_{p+a}}{du} = -\frac{p-1+a}{p+1+a} \frac{S_{p+1+a}}{S_1} \end{cases} \quad (36)$$

On en tire les dérivées successives de S_{1+a} :

$$\begin{cases} \frac{dS_{1+a}}{du} = -\frac{a}{2+a} \frac{S_{2+a}}{S_1} \\ \frac{d^2S_{1+a}}{du^2} = \frac{a(1+a)}{(2+a)(3+a)} \frac{S_{3+a}}{S_1^2} \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d^pS_{1+a}}{du^p} = (-1)^p \frac{a(1+a) \dots (p-1+a)}{(2+a)(3+a) \dots (p+1+a)} \frac{S_{p+1+a}}{S_1^p} \end{cases} \quad (37)$$

Pour $t = 0$, $u = 0$, on a (équations (6 a) avec $\epsilon = 0$) :

$$\begin{cases} S_{1+a} = n_0 M_0^{1+a} \\ S_{2+a} = n_0 M_0^{2+a} \\ \dots\dots\dots \\ S_{p+a} = n_0 M_0^{p+a}, \text{ d'où} \end{cases} \quad (38)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{dS_{1+a}}{du} \right)_0 = -\frac{a}{2+a} M_0^{1+a} \\ \left(\frac{d^2S_{1+a}}{du^2} \right)_0 = \frac{a}{2+a} \frac{1+a}{3+a} \frac{1}{n_0} M_0^{1+a} \\ \dots\dots\dots \\ \left(\frac{d^pS_{1+a}}{du^p} \right)_0 = (-1)^p \frac{a(1+a) \dots (p-1+a)}{(2+a)(3+a) \dots (p+1+a)} \frac{1}{n_0^{p-1}} M_0^{1+a} \end{cases} \quad (39)$$

On a donc le développement en série de MACLAURIN de S_{1+a} :

$$\begin{aligned} S_{1+a} &= n_0 M_0^{1+a} \left(1 - \frac{a}{2+a} \frac{u}{n_0} + \frac{a(1+a)}{2!(2+a)(3+a)} \frac{u^2}{n_0^2} \dots \right. \\ &\quad \left. + (-1)^p \frac{a(1+a) \dots (p-1+a)}{p!(2+a)(3+a) \dots (p+1+a)} \left(\frac{u}{n_0} \right)^p + \dots \right) \end{aligned} \quad (40)$$

Posons comme précédemment [équation (20)] :

$$\frac{u}{n_0} = x$$

On a alors :

$$\begin{aligned} S_{1+a} &= a(1+a) n_0 M_0^{1+a} \left(\frac{1}{a(1+a)} - \frac{1}{(1+a)(2+a)} \right. \\ &\quad \left. x + \frac{1}{2!(2+a)(3+a)} x^2 - \dots + (-1)^p \frac{1}{p!(p+a)(p+1+a)} x^p + \dots \right) \end{aligned}$$

Cette série convergente peut être séparée en deux séries convergentes :

$$\begin{aligned} S_{1+a} &= a(1+a) n_0 M_0^{1+a} \left[\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{1+a} \right) - \left(\frac{1}{1+a} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{2+a} \right) x + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2+a} - \frac{1}{3+a} \right) x^2 - \dots \right. \\ &\quad \left. + \frac{(-1)^p}{p!} \left(\frac{1}{p+a} - \frac{1}{p+1+a} \right) \cdot x^p + \dots \right] \end{aligned}$$

ou :

$$S_{1+a} = \Sigma + \Sigma' \quad (41)$$

avec :

$$\begin{aligned} \Sigma &= a(1+a) n_0 M_0^{1+a} \left(\frac{1}{a} - \frac{x}{1+a} + \frac{x^2}{2!(2+a)} \right. \\ &\quad \left. + \dots + (-1)^p \frac{x^p}{p!(p+a)} + \dots \right) \\ \Sigma' &= a(1+a) n_0 M_0^{1+a} \left(\frac{1}{1+a} + \frac{x}{2+a} - \frac{x^2}{2!(3+a)} \right. \\ &\quad \left. + \dots - (-1)^{p-1} \frac{x^{p-1}}{(p-1)!(p+a)} + \dots \right) \end{aligned}$$

Il est visible que :

$$\Sigma' = \frac{d\Sigma}{dx}$$

Pour calculer Σ , remarquons que :

$$x^a \Sigma = a(1+a) n_0 M_0^{1+a} \left[\frac{x^a}{a} - \frac{x^{1+a}}{1+a} + \frac{x^{2+a}}{2!(2+a)} + \dots + (-1)^p \frac{x^{p+a}}{p!(p+a)} + \dots \right] \quad (42)$$

Le développement entre crochets est l'intégrale prise entre 0 et x du développement :

$$x^{a-1} - x^a + \frac{x^{a+1}}{2!} + \dots + (-1)^p \frac{x^{p+a-1}}{p!} + \dots$$

qu'on peut écrire :

$$x^{a-1} \left(1 - x + \frac{x^2}{2!} + \dots + (-1)^p \frac{x^p}{p!} + \dots \right)$$

c'est-à-dire :

$$x^{a-1} e^{-x}$$

Donc l'équation (42) s'écrit :

$$x^a \Sigma = a(1+a) n_0 M_0^{1+a} \int_0^x x^{a-1} e^{-x} dx$$

$$\Sigma = a(1+a) n_0 M_0^{1+a} x^{-a} \int_0^x x^{a-1} e^{-x} dx$$

et :

$$\Sigma' = a(1+a) n_0 M_0^{1+a} \left(\frac{e^{-x}}{x} - \frac{a}{x^{a+1}} \int_0^x e^{-x} x^{a-1} dx \right) \quad (25)$$

Donc, d'après (41) :

$$S_{1+a} = a(1+a) n_0 M_0^{1+a} \left(\frac{e^{-x}}{x} + \frac{x-a}{x^{1+a}} \int_0^x e^{-x} x^{a-1} dx \right)$$

ou en intégrant par parties $\int_0^x e^{-x} d\left(\frac{x^a}{a}\right)$:

$$S_{1+a} = (1+a) n_0 M_0^{1+a} \left(e^{-x} + \frac{x-a}{x^{a+1}} \int_0^x e^{-x} x^a dx \right) \quad (25a)$$

Annexe III. — Calcul de S_{1+a} (Distribution initiale : polymère non fractionné).

Ce calcul est analogue à celui de l'annexe II.

Les équations (36) et (37) sont toujours valables.

Les équations (38) donnant les valeurs initiales des sommes S_p deviennent [cf. équations (6 b)] :

$$\begin{cases} S_{1+a} = \Gamma(a+2) (\overline{M}_n)_0^{1+a} \cdot n_0 \\ S_{2+a} = \Gamma(a+3) (\overline{M}_n)_0^{2+a} \cdot n_0 \\ \dots\dots\dots \\ S_{p+a} = \Gamma(a+p+1) (\overline{M}_n)_0^{p+a} \cdot n_0 \end{cases} \quad (38a)$$

Les équations (37), appliquées à l'état initial, deviennent, en tenant compte de l'identité $\Gamma(a+p) = (a+p-1)(a+p-2)\dots(a+2)\Gamma(a+2)$:

$$\begin{cases} \left(\frac{dS_{1+a}}{du} \right)_0 = -a (\overline{M}_n)_0^{a+1} \Gamma(a+2) \\ \left(\frac{d^2 S_{1+a}}{du^2} \right)_0 = a(1+a) \frac{(\overline{M}_n)_0^{a+1}}{n_0} \Gamma(a+2) \\ \dots\dots\dots \\ \left(\frac{d^p S_{1+a}}{du^p} \right)_0 = (-1)^p a(1+a) \dots (p-1+a) \frac{(\overline{M}_n)_0^{a+1}}{n_0^{p-1}} \Gamma(a+2) \end{cases} \quad (39a)$$

On en tire le développement en série de S_{1+a} .

$$S_{1+a} = n_0 (\overline{M}_n)_0^{a+1} \Gamma(a+2) \left[1 - ax + a(a+1) \frac{x^2}{2} + \dots + (-1)^p a(a+1) \dots (a+p-1) \frac{x^p}{p!} + \dots \right]$$

Le développement entre crochets est celui de $\frac{1}{(1+x)^a}$. Donc :

$$S_{1+a} = \frac{n_0 (\overline{M}_n)_0^{a+1} \Gamma(a+2)}{(1+x)^a} \quad (32)$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. TAYLOR, J.-P. GREENSTEIN et A. HOLLAENDER. — *Arch Biochem.*, 1948, **16**, 19.
- (2) G. LIMPEROS et W. A. MOSHER. — *Amer. J. Roentgenol.*, 1950, **63**, 681.
- (3) J. A. V. BUTLER et K. A. SMITH. — *J. chem. Soc.*, 1950, n° 4, 3411.
J. A. V. BUTLER et B. E. CONWAY. — *Ibid.*, 1950, n° 4, 3418.
B. E. CONWAY, L. GILBERT et J. A. V. BUTLER. — *Ibid.*, 1950, n° 4, 3421.
B. E. CONWAY et J. A. V. BUTLER. — *Ibid.*, 1952, n° 1, 834.
- (4) P. ALEXANDER et M. FOX. — *Nature*, 1952, **170**, 1022;
J. Chim. phys., 1953, **50**, n° 6, 415.
- (5) L. A. WALL et M. MAGAT. — *J. Chim. phys.*, 1953, **50**, n° 5, 308.
- (6) Voir par exemple G. F. d'ALELIO, *Fundamental Principles of Polymerization*, New-York, John Wiley and Sons; Londres, Chapman and Hall, 1952, p. 235.
- (7) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, n° 3-4, I-X.
- (8) W. KUHN. — *Ber.*, 1930, **63**, 1503; *Zeits. f. phys. Chem.*, 1932, **A 159**, 368.
- (9) FR. KLAGES. — *Ibid.*, 1932, **A 159**, 357.
- (10) W. H. DUFFEE et Z. I. KERTESZ. — *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 1196.
- (11) H. MARK et R. SIMHA. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 611.
- (12) E. W. MONTROLL et R. SIMHA. — *J. chem. Phys.*, 1940, **8**, 721.

- (13) I. SAKURADA et S. OKAMURA. — *Zeits f. phys. Chem.* 1940, **A 187**, 289.
- (14) R. SIMHA. — *J. appl. Phys.*, 1941, **42**, 569.
- (15) H. H. G. JELLINEE et G. WHITE. — *J. Polym. Sci.*, 1951, **6**, n° 6, 745.
- (16) P. V. SCHULZ. — *Z. phys. Chem.*, 1945, **B 30**, 379.
- (17) E. KUNST et M. MAGAT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **225**, 499.
- (18) K. PEARSON. — *Tables of the incomplete Γ -Function*, édité par K. PEARSON (H. M. Stationary Office), Londres, 1922; réédité par l'Office of Biometrika, University College, Londres, 1934.
- (19) M. L. HUGGINS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 2716.
-

II. — Étude de la dégradation par les rayons γ et des effets prolongés dans le système polystyrolène-chloroforme-air.

PREMIÈRE PARTIE

Cette étude fait suite aux travaux entrepris sur la dégradation de solutions diluées aérées de polystyrolène dans le chloroforme, sous l'action des rayons γ du cobalt 60, à température ordinaire (¹).

La dégradation est mesurée par la décroissance de la viscosité de la solution au cours de l'irradiation; les échantillons sont irradiés directement dans des viscosimètres renversables. Le nombre de coupures des chaînes est déduit de la viscosité relative à partir de relations (²) établies dans l'hypothèse de coupures au hasard *non suivies* de dépolymérisation.

Cette hypothèse, confirmée à posteriori par les résultats portant sur des échantillons de poids moléculaires différents (¹) s'appuie sur le fait que la dépolymérisation proprement dite (réaction inverse de la polymérisation) du polystyrolène ne s'observe jamais à température ordinaire (³).

En effet, la décomposition d'un macroradical avec élimination de monomère exige une énergie d'activation (égale à la somme de la chaleur de polymérisation et de l'énergie d'activation de polymérisation) qui atteint 22 à 23 kcal/mole pour le polystyrolène.

Une deuxième hypothèse préalable est l'absence de phénomènes de réticulation, ceux-ci n'apparaissant qu'à des concentrations plus élevées que celles où nous opérons (⁴). Comme nous le verrons plus loin, il n'apparaît pas dans le domaine étudié ($0,7$ à $2 \cdot 10^{-2}$ g/cm³) d'effet de concentration imputable à la réticulation.

On suppose enfin que la variation de la viscosité est due uniquement à une variation des longueurs de chaîne et non à une modification de la nature chimique du polymère.

PRODUITS

Le polystyrolène utilisé dans la plupart des expériences est un polymère non fractionné préparé par

polymérisation thermique en masse à 40 °C; sa masse moléculaire moyenne en nombre, calculée d'après la viscosité de la solution chloroformique à l'aide de la formule donnée par OTH et DESREUX (⁵) est de 500 000.

Le chloroforme utilisé est :

1° Du chloroforme MERCK pur pour analyses lavé 10 fois avec un volume égal d'eau distillée et séché sur Cl₂Ca. Ce chloroforme, désigné dans la suite comme chloroforme A, entièrement débarrassé (⁶) de l'éthanol utilisé comme stabilisateur, s'oxyde rapidement.

2° Du chloroforme MERCK pur pour analyses non traité ou du chloroforme TOUZART et MATIGNON ou BILLAULT distillé deux fois. Ce chloroforme, qui contient des quantités variables (de l'ordre de 1 %) d'éthanol, se conserve longtemps à l'obscurité. La viscosité des solutions de polystyrolène dans ce chloroforme est stable pendant des mois. Néanmoins, le soluté s'oxyde lentement : en effet, si on évapore le solvant et redissout le polymère dans du chloroforme A, la viscosité décroît progressivement jusqu'à un palier, ce qui montre qu'il s'est formé sur le polymère des groupements peroxydiques latéraux qui sont attaqués par les produits d'oxydation du chloroforme, avec rupture de la chaîne macromoléculaire.

Le chloroforme contenant de l'éthanol sera désigné sous le nom de chloroforme B.

RÉSULTATS

1. — Dégradation par les rayons γ en présence d'air.

Dans un précédent travail (¹), il avait été établi que, pour une même dose reçue, le nombre de cou-

pures par chaîne est pratiquement indépendant de la concentration (étudiée de $7 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ g/cm³) et proportionnel à la masse moléculaire initiale. Autrement dit, le nombre de coupures absolu est proportionnel au nombre de chaînons élémentaires contenus dans l'unité de volume. On vérifie ainsi à posteriori que la dilution est suffisante pour que les effets de réticulation ne se présentent pas.

La figure 1 donne deux courbes typiques représentant le nombre de coupures par chaîne initiale, x , en fonction de la durée d'irradiation (c : concentra-

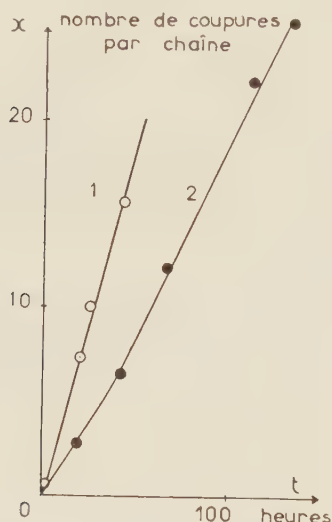


Fig. 1. — Irradiation de solutions de polystyrène dans le chloroforme en présence d'air ($c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³).

Courbe 1: chloroforme A, $I = 68$ r/mn.

Courbe 2: chloroforme B, $I = 71$ r/mn.

tion du polymère; I : intensité d'irradiation en roentgens par minute). Les intensités d'irradiation indiquées sont fondées sur la dosimétrie au sulfate ferreux, avec $G_{Fe^{+++}} = 15,5$ molécules par 100 eV.

Les résultats observés montrent dans l'ensemble que la dégradation radiochimique du polystyrène en solution en présence d'air se rapproche de la dégradation oxydante catalytique et photochimique dont une revue détaillée a été faite par JELINEK (3).

Les courbes sont volontairement limitées à des dégradations de 15 à 20 coupures par chaîne. Au delà, les résultats sont peu reproductibles et sujets à caution, par suite de l'appauvrissement en oxygène joint à la variation de la viscosité du solvant irradié, à la formation de groupements polaires sur le polymère etc...

La figure 1 montre que la dégradation présente dans certaines conditions une période d'induction précédant la partie linéaire observée dans tous les cas; cette période d'induction apparaît quand l'in-

tensité d'irradiation est faible (inférieure à 30 r/mn) et, quelle que soit l'intensité, dans les expériences effectuées avec le chloroforme B. Les courbes présentant une période d'induction ont une pente initiale non nulle, $\bar{v}_i$.

La période d'induction observée à intensité élevée avec le chloroforme B augmente avec la durée de conservation de la solution; elle disparaît si la solution a subi au préalable une irradiation en absence d'air; par contre, elle devient beaucoup plus longue si la solution, après une première irradiation à l'air, a été maintenue plusieurs mois à l'obscurité à température ordinaire avant d'être à nouveau irradiée. Cette période d'induction est donc due à un produit d'autoxydation du polystyrène facilement détruit par l'action des rayons γ en absence d'air. La production d'inhibiteurs dans la dégradation oxydante du polystyrène a été observée par VOTINOV et coll. (7), puis par JELINEK (8). Celui-ci admet que l'inhibiteur est le benzaldéhyde.

Pour une série d'expériences effectuées avec la même solution de polystyrène dans le chloroforme B, la variation de v_i avec l'intensité d'irradiation I est représentée sur le tableau I; on voit que v_i est pratiquement proportionnelle à I excepté à faible intensité.

TABEAU I

Vitesse initiale de dégradation en fonction de l'intensité (I en r/mn, v_i en coupures par chaîne initiale et par minute; chloroforme B, $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³).

I	v_i	v_i/I
2,0	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
9,1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
42,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
70,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
237	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
368	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

La partie principale des courbes de la figure 1 est linéaire. Sa pente, v_m , ne dépend pas de la durée de conservation de la solution, ni du fait qu'elle ait été irradiée au préalable ou non. La variation de v_m avec l'intensité est représentée sur le tableau II; on voit que v_m varie comme v_i , proportionnellement à I excepté à faible intensité (< 40 r/mn) où on pourrait l'exprimer par la somme de deux termes respectivement en I et $I^{1/2}$.

La vitesse de dégradation v_m varie beaucoup avec la pureté du solvant. Ainsi le chloroforme MERCK pur pour analyses non traité donne un rendement 10 fois plus faible que le chloroforme A. Le chloroforme purifié par deux distillations donne un rendement intermédiaire.

Cette variation aurait pu être due à une modification du rendement radiochimique en radicaux libres G du chloroforme (nombre de radicaux libres formés pour 100 eV absorbés); en effet, certaines impuretés telles que le benzène sont susceptibles de donner lieu à des phénomènes de transfert d'énergie qui

TABLEAU II

Vitesse maximum de dégradation en fonction de l'intensité (I en r/mn, v_m en coupures par chaîne initiale et par minute, $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³).

I	Chloroforme B		Chloroforme A	
	v_m	v_m/I	v_m	v_m/I
2,0	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$		
7,9	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
40,0			$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
41,4	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$		
68,2			$7,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
73,0	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$		
73,4	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$		
234	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$ (*)		

(*) Nos travaux antérieurs indiquaient un abaissement de v_m/I aux intensités supérieures à 200 r/mn (référence (1), fig. 2). Cet effet était dû à l'appauvrissement en oxygène de la solution irradiée.

modifient le G (*). Vérification a été faite par la mesure de la décoloration d'une solution chloroformique de 1,1-diphényl 2-picrylhydrazyle (DPPH) au cours de l'irradiation. Ce radical libre stable se fixe quantitativement sur les radicaux libres formés par irradiation (¹⁰). Or la vitesse de décoloration du DPPH dans les chloroformes A et B est rigoureusement identique.

La cause des variations de v_m avec la pureté du chloroforme ne doit donc pas être recherchée au niveau de l'acte primaire radiochimique, mais plutôt dans la présence de substances agissant sur un processus de dégradation oxydante initié par des radicaux libres. Parmi les impuretés initialement présentes, l'acide chlorhydrique et le phosgène, produits d'oxydation du chloroforme, ne se trouvent en grande quantité que dans le chloroforme A. On peut donc se demander si ces corps n'accélèrent pas la réaction.

Toutefois, si le phosgène était un accélérateur, son accumulation au cours de l'irradiation, proportionnelle à la dose administrée (¹¹), conduirait à une accélération régulière de la vitesse de dégradation, ce qui n'est pas le cas. Il en serait de même pour l'acide chlorhydrique. Or l'expérience a montré que l'irradiation de solutions dans le chloroforme A contenant un excès d'acide chlorhydrique introduit soit par barbotage du gaz, soit par addition de 0,5 % en volume d'acide fumant, donne des résultats iden-

tiques à ceux qu'on obtient avec le chloroforme A pur (cf. tableau III).

TABLEAU III

Effet de la composition du solvant sur la vitesse de dégradation (v_m en coupures par chaîne initiale et par minute; I = 38 à 39 r/mn; $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³).

Solvant	v_m
Chloroforme A	$4,72 \cdot 10^{-4}$
id. + HCl (gaz dissous)	$4,74 \cdot 10^{-4}$
id. + HCl fumant (0,5 %)	$4,81 \cdot 10^{-4}$
id. + CH ₃ COCH ₃ (1 %)	$4,62 \cdot 10^{-4}$
id. + CH ₃ CH ₂ OH (1,1 %)	$1,23 \cdot 10^{-4}$

En conséquence, le seul corps responsable des variations de v_m est l'éthanol contenu dans le chloroforme B et qui est éliminé dans le chloroforme A. Le rôle inhibiteur de l'éthanol dans les processus d'autoxydation est connu depuis longtemps, en particulier pour le chloroforme (¹²). Effectivement, l'addition au chloroforme A de 1,1 % (en volume) d'éthanol abaisse v_m d'un facteur 4 (cf. tableau III).

Nous avons examiné l'effet de l'addition de quelques autres fonctions et trouvé que les additions d'acétone (1 % en volume) (cf. tableau III) et d'acide acétique (1 % en volume) n'influençaient pas v_m , tandis que l'isopropylbenzène (1 % en volume) l'abaisse légèrement; l'eau (à saturation) diminue fortement v_m à faible intensité d'irradiation.

2. — Rendements radiochimiques.

Mieux que la vitesse de dégradation, le rendement en nombre de coupures par 100 eV absorbés permet de chiffrer l'importance des modifications subies par le polymère dissous.

Aux intensités supérieures à 30 r/mn, le nombre de coupures par chaîne et par roentgen est donné pour le chloroforme A par l'expression :

$$\frac{dx}{d(I\ell)} = 1,2 \cdot 10^{-4} r^{-1}$$

Nous avons calculé le rendement absolu en supposant deux cas :

a) La dégradation est due à l'effet direct du rayonnement sur le polystyrène.

b) La dégradation est un effet indirect, résultant de l'action sur le polystyrène d'intermédiaires actifs formés dans le solvant.

a) Dans le premier cas, il faut rapporter le nombre de coupures à l'énergie absorbée par le polystyrène; nous supposons cette énergie proportionnelle à la

masse de l'absorbant, ici du polymère. Nous appelons le rendement ainsi calculé G_d .

b) Dans le second cas, il faut se rapporter à l'énergie absorbée dans le *solvant*, de nouveau supposée proportionnelle à sa masse.

Nous appellerons le rendement ainsi calculé G_i .

A une concentration de polystyrène de 10^{-2} g/cm³, on trouve les valeurs suivantes :

$$G_d = 240 \pm 15$$

$$G_i = 1,6 \pm 0,1$$

La valeur G_d étant excessivement élevée, l'hypothèse de l'effet direct est à rejeter pour la dégradation radiochimique en présence d'air qui résulte donc d'un effet indirect, avec le rendement G_i .

Comme on le verra plus loin, à la dégradation pendant l'irradiation s'ajoutent des « effets prolongés » qu'on peut interpréter par la fixation d'oxygène sur le polystyrène sous l'action des rayonnements avec formation de peroxydes subissant ensuite une décomposition thermique lente avec rupture de la chaîne principale. La valeur de G correspondant à la formation de ces groupements instables est, pour une intensité de 40 r/mn, égale à 1,2.

Le nombre de coupures, immédiates ou retardées, sera donc avec cette intensité de $1,6 + 1,2 = 2,8$ pour 100 eV absorbés dans le solvant.

Comparons cette valeur au nombre de molécules de chloroforme décomposées par 100 eV.

Le nombre de radicaux libres primaires produits par l'absorption de 100 eV dans le chloroforme en absence d'air a été déterminé par BOUBY et CHAPIRO (13) par interception avec le DPPH (voir § 1). Le chiffre obtenu (corrigé d'après la nouvelle valeur internationale du $G_{Fe^{+++}}$ du dosimètre au sulfate ferreux) est de 24 radicaux libres pour 100 eV.

Le nombre de molécules de chloroforme décomposées en présence d'air est plus élevée du fait de l'existence d'une réaction en chaîne. SCHULTE et coll. (11) ont déterminé, sous une intensité de 79 r/mn, les rendements en Cl^- total libérable, H^+ total libérable et « agent oxydant total ». On peut en déduire que le nombre total de molécules de chloroforme décomposées est de l'ordre de 120 par 100 eV. Tenant compte de ce que la longueur de chaîne varie comme la racine carrée de l'intensité, la rupture des chaînes cinétiques étant en solution une réaction bimoléculaire de recombinaison des radicaux libres, on obtient pour $I = 40$ r/mn, environ 165 molécules décomposées pour 100 eV absorbés.

Pour vérifier ces données, nous avons mesuré la longueur de chaîne de l'oxydation radiochimique du chloroforme en déterminant la vitesse de consommation de l'oxygène par une méthode manométrique : l'ampoule contenant le chloroforme soumis à l'irradiation était reliée à un manomètre à mercure à air

libre. Le volume libre contenait initialement de l'air à la pression atmosphérique.

La figure 2, courbe 1, montre la variation de la pression à l'intérieur de l'appareil au cours de l'irradiation. La première, brève période de croissance, correspond au temps d'établissement de la pression de vapeur saturante du chloroforme. La partie linéaire décroissante représente la vitesse de consommation de l'oxygène diminuée de la vitesse de formation des produits volatils (HCl et éventuellement CO ou CO_2) relativement peu solubles. Les produits plus solubles, Cl_2 (81 cm³ par cm³ de solution) (14) et $COCl_2$ (213 cm³ par cm³) (15) n'influencent pas la pression, le rapport du volume libre à celui de la solution variant entre 3 et 5. La deuxième partie linéaire, croissante, représente la vitesse de dégagement des produits volatils lorsque tout l'oxygène est consommé.

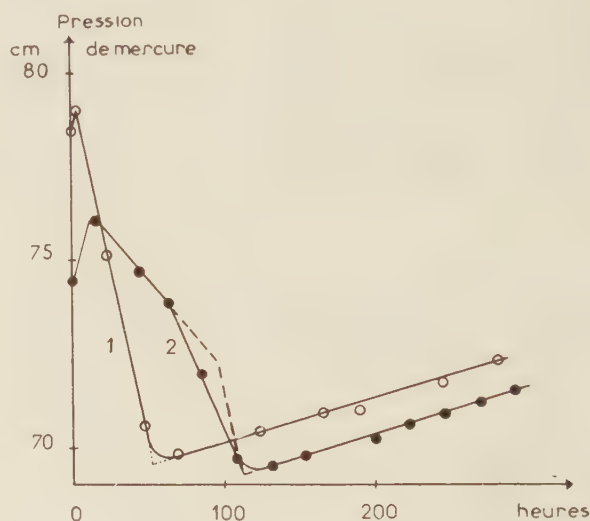


Fig. 2. — Variation de la pression au cours de l'irradiation (volume du liquide irradié : 4 cm³; volume libre : 20 cm³; $I = 60$ r/mn).

Courbe 1 : chloroforme A.

Courbe 2 : chloroforme A + éthanol (0,1 % en volume).

Il est possible de calculer la vitesse de consommation de l'oxygène en admettant que le temps nécessaire à la consommation totale est représenté par l'abscisse du point de rencontre des deux parties linéaires de la courbe.

La consommation d'oxygène ainsi obtenue est de 161 mol. O_2 par 100 eV absorbés pour une intensité de 60 r/mn et de 267 par 100 eV pour 21,3 r/mn. Ramenées à 40 r/mn, ces valeurs conduisent respectivement à 190 et 195 mol. pour 100 eV. Nous admettrons le chiffre de 190 qui ne diffère que de 13 % de celui que nous avons calculé à partir des données de SCHULTE. Nous admettrons encore que

ces 190 mol. d'oxygène se sont fixées sur 190 mol. de chloroforme décomposées dont 170 l'ont été par effet indirect au cours de l'autoxydation en chaîne, les autres étant directement décomposées par les rayons γ .

Pour comparer ces rendements à ceux de la dégradation des solutions de polystyrène dans le chloroforme, il faut encore vérifier que la présence de polymère dissous ne change pas de façon sensible le rendement en radicaux libres primaires, par exemple par transfert d'énergie d'excitation des molécules de solvant sur le polystyrène. Il s'ensuivrait nécessairement une modification de la vitesse d'absorption d'oxygène et par conséquent de la vitesse de variation de la pression. Or, l'expérience montre que cette vitesse est identique en présence et en absence de polystyrène à la concentration de 10^{-2} g/cm³.

En résumé, dans les conditions indiquées plus haut ($I = 40$ r/mn, $c = 10^{-2}$ g/cm³), 170 molécules de chloroforme et 2,8 maillons de polystyrène sont décomposés par effet indirect pour 100 eV absorbés, soit 1 maillon de polystyrène pour 60 molécules de chloroforme, alors que la concentration relative correspondante est de 1 pour 133.

Le coefficient de transfert du polystyrène dans les chaînes d'autoxydation est donc au moins 2 fois supérieur à celui du chloroforme, puisque toute oxydation du polymère ne conduit pas nécessairement à une rupture de la chaîne principale.

3. — Dégradation par les rayons γ en absence d'air.

L'effet des rayons γ sur les solutions de polystyrène dans le chloroforme est bien plus faible en absence qu'en présence d'air. Les expériences en absence d'air ont été effectuées dans des viscosimètres renversables, scellés sous le vide secondaire d'une pompe à vapeur de mercure après plusieurs dégazages.

La figure 3 représente le nombre de coupures par chaîne initiale en fonction de la durée d'irradiation. Les courbes présentent une partie non linéaire suivie d'une partie linéaire de faible pente. La signification de la première partie de la courbe 2 est fournie par l'expérience suivante: une solution identique à la solution initiale de la courbe 2 a été maintenue sous vide à 40°: on observe une dégradation thermique qui atteint un palier au bout de 8 mois; ce palier correspond à 0,2 coupures par chaîne, soit exactement le point de rencontre de la partie linéaire de la courbe 2 avec l'axe des ordonnées; la solution a ensuite été irradiée, toujours sous vide: la dégradation devient proportionnelle à la durée d'irradiation, sans période d'induction et avec la même vitesse que la partie linéaire de la courbe 2. La partie

non linéaire obtenue dans l'irradiation sous vide sans chauffage préalable est donc due à des groupements labiles, probablement des groupements peroxydiques latéraux du polymère (*).

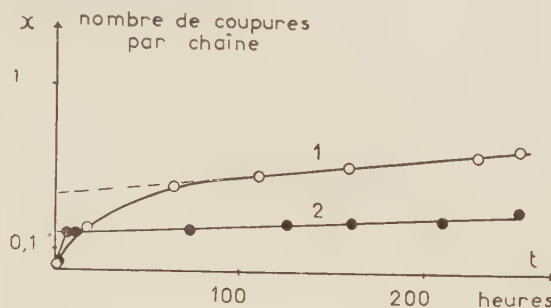


Fig. 3. — Irradiation de solutions de polystyrène dans le chloroforme en absence d'air ($c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³).

Courbe 1 : chloroforme A, $I = 39$ r/mn.
Courbe 2 : chloroforme B, $I = 42$ r/mn.

La pente de la partie linéaire est représentée pour diverses intensités d'irradiation sur le tableau IV.

TABLEAU IV

Vitesse de dégradation en absence d'air en fonction de l'intensité (I en r/mn, v en coupures par chaîne initiale et par minute).

I	Chloroforme B		Chloroforme A	
	v	v/I	v	v/I
39			$1,81 \cdot 10^{-5}$	$4,63 \cdot 10^{-7}$
42	$8,57 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$		
64	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$		
254	$4,14 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-7}$		

On voit qu'elle est sensiblement proportionnelle à l'intensité, avec toutefois un léger abaissement aux fortes intensités. De même qu'en présence d'air, la dégradation est plus importante dans le chloroforme A. Les vitesses de dégradation sont égales à 1/260 des vitesses v_m observées en présence d'air.

La partie linéaire de la courbe de dégradation par irradiation en absence d'air peut s'expliquer soit par un effet direct, soit par un effet indirect des rayons γ . On peut choisir entre ces deux hypothèses en examinant l'effet de l'addition d'un accepteur de radicaux libres tel que le DPPH.

Si la dégradation procède par coupure directe de la chaîne principale sous l'action du rayonnement, l'accepteur ne pourra que stabiliser les fragments, les empêchant de se recombinaer entre eux. Il y aura donc augmentation du nombre de coupures. Un tel effet a été observé par HENGLEIN⁽¹⁶⁾ dans l'irradiation de solutions de polystyrène et polyméthac-

(*) La différence entre les parties non linéaires des courbes 1 et 2 s'explique en premier lieu par la durée de conservation différente des deux solutions utilisées.

crylate de méthyle par des ondes ultra-sonores en présence d'iode ou de DPPH.

Si la dégradation procède par l'intermédiaire des radicaux libres formés dans le solvant, l'accepteur, en saturant ces radicaux, inhibera la réaction de transfert sur le polymère dissous. Il y aura abaissement du nombre de coupures.

Si d'autre part l'effet, direct ou indirect, comporte la formation de macroradicaux à valence libre latérale subissant ensuite une décomposition avec rupture de la chaîne principale, l'accepteur, se fixant sur ces macroradicaux, inhibera encore la dégradation.

L'expérience a été faite avec $1,09 \cdot 10^{-2}$ g/cm³, soit $2,77 \cdot 10^{-5}$ M/cm³ de DPPH, pour une concentration de $1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ de polystyrène dans le chloroforme B.

La vitesse initiale de dégradation augmente d'un facteur 10, la vitesse décroît ensuite et reprend la même valeur qu'en absence du DPPH après une dose d'environ $6 \cdot 10^6$ roentgens, lorsque le DPPH est entièrement consommé.

Cette expérience permet donc de conclure en faveur du premier mécanisme, effet direct du rayonnement sur le polystyrène avec rupture des liaisons principales C — C.

Remarquons cependant que ce mécanisme ne permet pas d'expliquer l'effet inhibiteur de l'éthanol contenu dans le chloroforme B.

Le rendement absolu, en nombre de coupures par 100 eV absorbés dans le polystyrène atteint 3,5 dans l'expérience effectuée avec le chloroforme B contenant du DPPH.

4. — Dégradation par les rayons γ sous pression réduite d'air.

Dans une série d'expériences, les solutions de polystyrène dans le chloroforme B étaient irradiées dans des viscosimètres renversables, préalablement scellés sous pression réduite d'air, le rapport du volume libre au volume de solution étant égal à 1,14. La dégradation est représentée en fonction de la durée d'irradiation sur la figure 4.

Les courbes présentent trois parties :

- une partie initiale légèrement accélérée,
- une partie linéaire,
- une seconde partie linéaire de pente très faible.

Ces trois parties appellent les remarques suivantes :

a) La pente initiale des courbes 2 et 3 est supérieure à celle de la courbe 1, obtenue sous pression atmosphérique. Ce fait peut être rapproché de la

suppression de la période d'induction dans les échantillons préalablement irradiés sous vide (voir § 1).

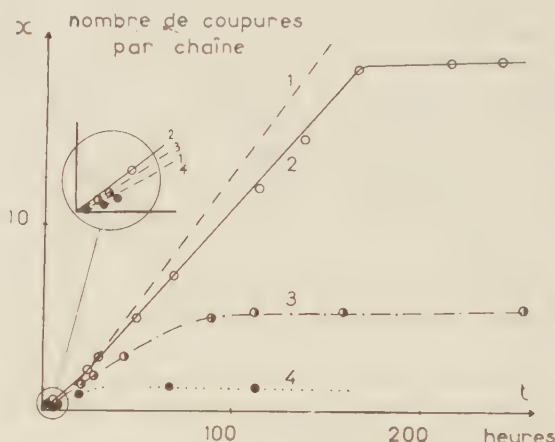


Fig. 4. — Irradiation des solutions de polystyrène dans le chloroforme B sous pression réduite d'air ($c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³, $I = 74$ à 77 r/mn).

Courbe 1 : courbe de référence (pression atmosphérique).

Courbe 2 : pression initiale 26,3 cm de mercure.

Courbe 3 : pression initiale 9,1 cm de mercure.

Courbe 4 : pression initiale 1,2 cm de mercure.

b) Les parties linéaires ont des pentes décroissantes avec la pression. Cet effet n'est important qu'à partir d'une pression 10 fois inférieure à la pression atmosphérique. Aux pressions d'air supérieures à 20 cm de mercure, la réaction est pratiquement d'ordre nul par rapport à la concentration d'oxygène dissous.

c) La deuxième partie linéaire a une pente très faible égale à la pente limite dans la dégradation en absence d'air (cf. fig. 3). Le nombre de coupures correspondant à la différence des ordonnées de ces droites limites (sous pression réduite et sous vide) représente la dégradation oxydante totale. Ce nombre est donné en fonction de la pression initiale d'air, sur le tableau V.

TABLEAU V

Irradiation sous pression réduite : dégradation oxydante totale (en coupures par chaîne initiale) en fonction de la pression d'air initiale (en cm de mercure) ($c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³; chloroforme B).

p_0	1,2	9,1	26,3
x	1,0	5,0	17,5
x/p_0	0,8	0,55	0,66

Bien que les valeurs de x/p_0 soient assez dispersées, on peut en déduire un ordre de grandeur du nombre de coupures par molécule d'oxygène consommée. Avec $x/p_0 = 0,65$, on trouve 1 coupure pour une consommation de 13 molécules d'oxygène.

Dans l'article suivant de cette série, nous étudierons les effets prolongés après irradiation et nous discuterons le schéma réactionnel permettant de rendre compte de l'ensemble de nos résultats.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. CHAPIRO, J. DURUP, M. FOX, M. MAGAT. — *Sinposio internazionale di chimica macromolecolare*. Supplément à *La Ricerca Scientifica*, 1955, **25**, 207.
 - (2) J. DURUP. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 64.
 - (3) H.H.G. JELLINEK. — *Degradation of vinyl polymers*. Academic Press Inc. New-York, 1955, chap. III.
 - (4) P. ALEXANDER, A. CHARLESBY. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 694.
 - (5) J. OTH, V. DESREUX. — *Bull. Soc. Chim. belges*, 1954, **63**, 285.
 - (6) R.W. HUMMEL, A.B. VAN CLEAVE, J.W.T. SPINKS. — *Canad. J. Chem.*, 1954, **32**, 522.
 - (7) A. VOTINOV, P. KOBKO, F. MAREJ. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1942, **16**, 106.
 - (8) H.H.G. JELLINEK. — *J. Pol. Sci.*, 1949, **4**, 1.
 - (9) L. BOUBY, A. CHAPIRO. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 645.
 - (10) A. CHAPIRO. — *C.R. Ac. Sci.*, 1951, **233**, 792.
 - (11) J.W. SCHULTE, J.F. SUTTLE, R. WILHELM. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2222.
 - (12) C. BASKERVILLE, W.A. HAMOR. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 1912, **4**, 362.
 - (13) L. BOUBY, A. CHAPIRO et coll. — Actes de la Conférence Internationale sur l'utilisation de l'Energie Atomique à des fins pacifiques, Genève 1955, Nations Unies 1956, vol. VII, p. 612.
 - (14) GRIMAU. — *Ber.*, 1872, **5**, 222.
 - (15) C. BASKERVILLE, P.W. COHEN. — *Ind. Engng. Chem.*, 1921, **13**, 333.
 - (16) A. HENGLEIN. — *Makrom. Chem.*, 1956, **18-19**, 37.
-

DEUXIÈME PARTIE

Le présent article constitue la suite et fin de l'article publié sous le même titre dans la livraison précédente du Journal ⁽¹⁾. Nous ne reviendrons pas par conséquent sur les méthodes expérimentales utilisées ni sur la description des produits initiaux.

Dans le précédent article ⁽¹⁾, nous avons examiné les résultats de l'irradiation de solutions diluées de polystyrène dans le chloroforme en présence d'air (§ 1 et 2) ⁽¹⁾, en absence d'air (§ 3) ⁽¹⁾ et sous pression initiale réduite d'air (§ 4) ⁽¹⁾. Nous allons examiner maintenant les effets prolongés après l'arrêt de l'irradiation.

5. — Effets prolongés après irradiation en présence d'air.

La dégradation de solutions de polystyrène sous l'action des rayons γ en présence d'air se poursuit après l'arrêt de l'irradiation ⁽²⁾. Cet « effet prolongé » ou « post-effet » est accéléré par l'introduction après la fin de l'irradiation d'ions cobalts bivalents.

Ces faits conduisent à admettre que l'effet prolongé est dû à la décomposition thermique de peroxydes formés sur le polymère au cours de l'irradiation. Le mécanisme classique d'autoxydation par réaction en chaîne initiée dans le solvant donnerait le schéma suivant :



où $\text{R}\cdot$ est un quelconque radical libre formé par le rayonnement dans le solvant.



où PH est le polystyrène.



Les peroxydes POOH se décomposeraient ensuite avec rupture de la chaîne principale.

La comparaison entre la cinétique de dégradation pendant l'irradiation et par effets prolongés doit permettre d'établir si ces dégradations sont régies

par des mécanismes différents ou de même type.

On peut en effet interpréter le fait que la vitesse de dégradation soit constante au cours de l'irradiation (fig. 1) ⁽¹⁾ comme l'indication que la réaction procède par la décomposition thermique ou radiochimique de peroxydes se trouvant en concentration quasi-sationnaire.

a) Effets prolongés en absence d'air.

Les viscosimètres d'irradiation sont scellés sous vide après avoir été irradiés en présence d'air et sont placés à l'obscurité dans un thermostat soit à 19°6 (température de la salle d'irradiation), soit à 40°.

La dégradation prolongée observée dans ces conditions est représentée sur la figure 5.

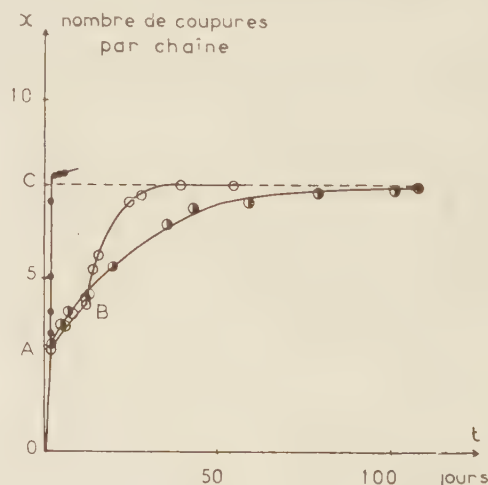


Fig. 5. — Effets prolongés en absence d'air après irradiation en présence d'air de solutions de polystyrène dans le chloroforme B (I = 43 r/mn, $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³).

OA : irradiation en présence d'air.

● effet prolongé à 19°6.

○ effet prolongé à 19°6 (AB) puis à 40°.

● irradiation en absence d'air.

La vitesse initiale de l'effet prolongé à 19°6 est toujours inférieure à la vitesse de dégradation pendant l'irradiation v_m .

A 40°, la vitesse initiale de l'effet prolongé est plus élevée: le rapport des vitesses lorsqu'on passe de 19° 6 à 40° est pratiquement indépendant du degré d'avancement de la réaction. Avec le chloroforme contenant de l'éthanol (chloroforme B), ce rapport est:

$$\frac{v_{40^\circ}}{v_{19^\circ 6}} = 9,5 \pm 1$$

Ce chiffre correspond à une énergie d'activation globale $E^\ddagger = 20,2 \pm 1$ kc/mole.

Cette valeur est à rapprocher de celles qu'ont données divers auteurs pour la dégradation thermique oxydante du polystyrolène solide: VOTINOV et coll. (3): 10 kc; JELLINEK (4): 25,2 kc; WALL et coll. (5): 16 kc; ces deux derniers auteurs considéraient comme réaction déterminant la vitesse la décomposition d'hydroperoxydes avec rupture de la chaîne principale; enfin pour la dégradation oxydante du GR-S en solution, CORTYL-LACAU (6) a trouvé une énergie d'activation de 19 kc.

La dégradation par effet prolongé en absence d'air tend vers une valeur limite, Δx , représentée par le segment AC de la figure 5.

La forme des courbes de la figure 5 correspond à une réaction monomoléculaire, dont la vitesse est donnée par l'équation:

$$\frac{dx'}{dt} = -kx'$$

où x' représente le nombre par chaîne initiale de peroxydes non encore décomposés au temps t ; la constante de vitesse exprimée en moles⁻¹ l s⁻¹ est:

$$k = 2,4 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{RT}\right)$$

La variation de Δx en fonction de la dose reçue sous diverses intensités est représentée sur le tableau VI.

On voit d'abord que Δx est proportionnel à la dose reçue sous une même intensité. Cela montre

qu'aux intensités d'irradiation utilisées dans cette section ($I \geq 40$ r/mn), les peroxydes que nous admettons être responsables de l'effet prolongé ne sont pas détruits de façon sensible au cours de l'irradiation.

D'autre part, puisque ces peroxydes s'accumulent proportionnellement à la durée d'irradiation, tandis que la dégradation pendant l'irradiation s'effectue à vitesse constante, la vitesse de dégradation ne peut pas être régie par la formation intermédiaire de ces peroxydes. Dégradation pendant irradiation et effet prolongé sont deux mécanismes parallèles, qui procèdent de deux réactions compétitives intervenant après la réaction (2a).

Le tableau VI montre par ailleurs que la vitesse d'accumulation des peroxydes est, en présence d'éthanol, sensiblement proportionnelle à la racine carrée de l'intensité d'irradiation.

Un effet analogue à l'effet prolongé purement thermique est obtenu si, après irradiation à l'air et scellement sous vide, on soumet à nouveau la solution aux rayons γ , mais en absence d'air. La vitesse initiale de la dégradation observée dans ces conditions est du même ordre de grandeur que la vitesse de dégradation v_m pendant l'irradiation en présence d'air, lorsqu'on opère dans le chloroforme A, dépourvu d'éthanol. Par contre, dans le chloroforme B, la vitesse initiale de la dégradation par irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air dépasse de plusieurs fois la vitesse de dégradation radiochimique en présence d'air (cf. fig. 5). Quel que soit le chloroforme utilisé, la courbe se termine par une partie linéaire, de pente égale à celle de la dégradation par irradiation en absence d'air examinée au § 3 (1) et interprétée comme l'effet direct des rayons γ sur le polystyrolène dissous. Si, de la dégradation par irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air, on déduit cette contribution de l'effet direct, on retrouve un nombre de coupures — purement « effet prolongé » — qui est égal au Δx thermique (cf. fig. 5).

Par conséquent les mêmes peroxydes formés

TABLEAU VI

Effet prolongé en absence d'air après irradiation en présence d'air.
(Chloroforme B, contenant environ 1 % d'éthanol en volume; $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³).

Intensité I (r/mn)	Dose reçue (10 ⁵ röntgens)	Effet prolongé Δx (coupures par chaîne)	$\Delta x/It$ (coupures par chaîne par 10 ⁵ röntgens)	$\frac{\Delta x}{I^{1/2} t}$ (coupures par chaîne par $r^{1/2}$ mn ^{1/2})
—	—	—	—	—
42,1	1,03	4,56	4,43	28,7
44,3	1,21	4,99	4,12	27,4
44,3	3,45	12,9	3,74	24,9
308	2,80	3,36	1,36	23,8
314	11,65	17,0	1,46	25,7
406	4,28	5,73	1,34	27,0

au cours de l'irradiation en présence d'air se décomposent, avec rupture de la chaîne principale, soit thermiquement, soit par irradiation en absence d'air.

Dans l'irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air, la limite Δx est atteinte suivant une loi sensiblement exponentielle, qui peut être représentée par les équations suivantes :

$$-\frac{dx'}{x'} = (4,3 \pm 0,3)10^{-5} I^{1/2} t \quad (\text{Chloroforme A})$$

$$-\frac{dx'}{x'} = (2,7 \pm 0,3)10^{-4} I^{1/2} t \quad (\text{Chloroforme B})$$

où on a supposé a priori que l'effet est proportionnel à $I^{1/2}$; x' représente le nombre de peroxydes par chaîne initiale non encore décomposés au temps t exprimé en minutes, I étant l'intensité en r/mn.

L'analogie des effets prolongés thermique et par irradiation en absence d'air est confirmée par les expériences suivantes portant sur des solutions dans le chloroforme B irradiées au préalable en présence d'air, puis scellées sous vide.

1) Si, après irradiation en absence d'air (jusqu'à la partie linéaire), on porte la solution à 40°, la dégradation thermique est nulle.

2) Si après plusieurs mois d'effet prolongé thermique, on irradie en absence d'air, la dégradation obtenue est très faible.

b) Effets prolongés en présence d'air.

Après irradiation en présence d'air, les viscosimètres renversables sont maintenus à l'obscurité dans un thermostat soit à 19° 6 (température de la salle d'irradiation), soit à 40°, en présence d'air. Quelques courbes typiques des effets prolongés observés sont représentées sur la figure 6.

La dégradation prolongée est dans sa partie initiale analogue à la dégradation thermique en absence d'air après irradiation en présence d'air; par la suite, contrairement à ce qu'on observe en absence d'air, le nombre de coupures des chaînes ne tend plus vers une limite, mais atteint une vitesse constante, qui dépend peu de la dose reçue et de l'intensité; à 19° 6, elle est de 4.10^{-6} coupures par chaîne initiale et par minute.

A 40°, l'effet prolongé observé au bout d'un temps donné est toujours plusieurs fois supérieur à celui qu'on observe à 19° 6.

Il est clair qu'au cours de l'effet prolongé en présence d'air la décomposition des peroxydes initie de nouvelles chaînes d'autoxydation, ce qui conduit à une concentration stationnaire des peroxydes du polymère susceptibles de se décomposer avec rupture de la macromolécule.

Les produits de la radiolyse oxydante du chloroforme jouent un rôle accélérateur sur l'effet prolongé. Si, après irradiation en présence d'air, on évacue le solvant et redissout le polymère dans du chloroforme non irradié, la vitesse de l'effet prolongé est abaissée. Ainsi, pour une solution dans le chloroforme B, ayant reçu $1,13.10^5$ röntgens à 42,5 r/mn, l'effet pro-

Nombre de coupures
par chaîne

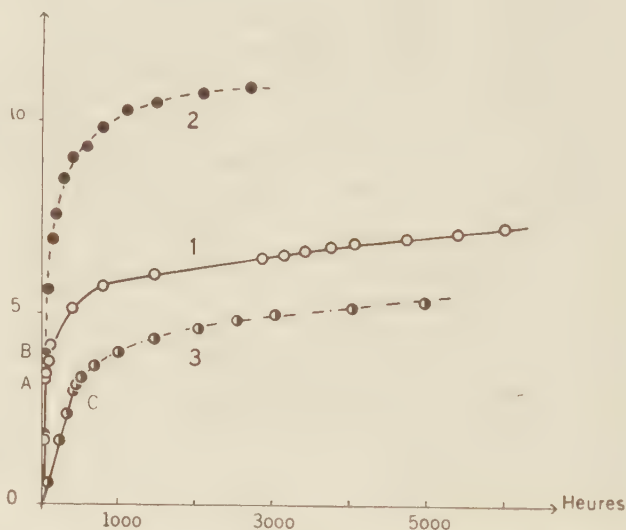


Fig. 6. — Effets prolongés en présence d'air après irradiation en présence d'air de solutions de polystyrène dans le chloroforme B ($c = 1,0.10^{-2}$ g/cm³).

Courbe 1 : irradiation (OA), $I = 42,1$ r/mn; effet prolongé à 19° 6.

Courbe 2 : irradiation (OB), $I = 42,1$ r/mn; effet prolongé à 40°.

Courbe 3 : irradiation (OC), $I = 2,0$ r/mn; effet prolongé à 19° 6.

longé en 100 heures est abaissé dans les conditions décrites d'un facteur 2,9. Nous pensons donc que l'effet prolongé en présence d'air est dû à la décomposition des peroxydes formés sur le polymère, catalysée par les produits de radiolyse du chloroforme, l'acide chlorhydrique en particulier, et se prolongeant au fur et à mesure de la formation de nouveaux peroxydes sur le polymère.

Pour comparer les effets prolongés en présence d'air pour différentes valeurs de la dose reçue et de l'intensité d'irradiation, on prendra comme grandeur typique le nombre de coupures par chaînes pendant un intervalle de temps constant après l'arrêt de l'irradiation.

Le tableau VII donne les valeurs de Δx_{100} , effet prolongé dans les 100 heures suivant l'arrêt de l'irradiation, en fonction de la dose reçue sous diverses intensités, pour le chloroforme B.

Malgré une certaine dispersion des résultats, on voit que, pour les intensités supérieures à 40 r/mn, Δx_{100} varie proportionnellement à la dose reçue, ce qui confirme les indications données par l'effet prolongé en absence d'air.

chloroforme contenant de l'éthanol (chloroforme B), l'addition d'acide chlorhydrique après la fin de l'irradiation accélère l'effet prolongé. Pour 10^5 röntgens reçus sous une intensité de 40 r/mn, l'addition de 1 % en volume d'acide fumant augmente

TABLEAU VII

Effet prolongé en présence d'air, à 19°,6, après irradiation en présence d'air.
(Chloroforme B, $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³).

Intensité I (r/mn)	Dose reçue (10 ⁵ röntgens)	Δx_{100} (coupure par chaîne en 100 h)	$\Delta x_{100}/It$ (coupures par chaîne par 10 ⁵ röntgens)
—	—	—	—
2,0	0,53	0,34	0,64
2,0	0,72	0,4	0,55
2,1	2,38	0,4	0,17
8,9	1,57	1,05	0,67
9,2	1,97	0,85	0,43
41,5	0,54	0,41	0,76
42,1	1,16	1,07	0,92
41,8	2,29	1,53	0,67
43,0	3,63	3,36	0,93
41,1	3,98	3,92	0,98
72,7	2,05	1,46	0,71
76,1	3,76	3,4	0,91
308	1,39	1,12	0,81
303	3,93	2,87	0,73
417	4,49	3,3	0,73

Au contraire, aux intensités inférieures à 20 r/mn, Δx_{100} , d'abord proportionnel à la dose reçue, tend ensuite vers une valeur indépendante de la dose reçue et proportionnelle à $1^{1/2}$. Nous discuterons dans une publication ultérieure les aspects particuliers de la cinétique à faible intensité d'irradiation; indiquons simplement que tout se passe comme si à faible intensité la contribution de l'effet prolongé domine la contribution de l'effet immédiat des rayons γ .

L'effet prolongé en présence d'air avec le chloroforme A comme solvant se présente de façon analogue, mais avec un rendement supérieur à celui du chloroforme B, comme le montre le tableau VIII.

Dans le cas de l'irradiation de solutions dans le

Δx_{100} d'un facteur 2,8. Par contre l'addition d'éthanol après irradiation abaisse l'effet prolongé. Pour $3 \cdot 10^5$ röntgens reçus sous une intensité de 40 r/mn, l'addition de 1 % en volume d'éthanol ramène $\Delta x_{100}/It$ de 0,8 à 0,43.

Dans le cas de l'irradiation de solutions dans le chloroforme sans éthanol (chloroforme A), l'addition d'acide chlorhydrique (gaz ou solution concentrée) ne modifie pas l'effet prolongé.

L'addition de traces d'eau diminue l'effet prolongé. Dans le chloroforme A saturé d'eau avant irradiation, l'effet prolongé disparaît totalement. Les hydroperoxydes subissent probablement en présence d'eau une décomposition ionique sans rupture de la chaîne principale.

TABLEAU VIII

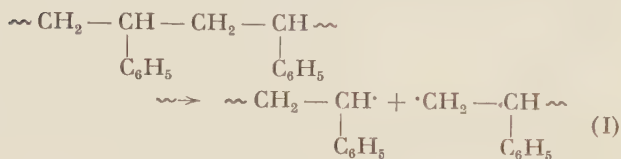
Effet prolongé en présence d'air, à 19°,6, après irradiation en présence d'air
(Chloroforme A, $c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³).

Intensité I (r/mn)	Dose reçue (10 ⁵ r)	Δx_{100} (coupures par chaîne en 100 h)	$\Delta x_{100}/It$ (coupures par chaîne par 10 ⁵ röntgens)
—	—	—	—
39,5	0,425	1,20	2,8
39,9	1,155	2,9	2,5
39,9	1,67	4,8	2,9

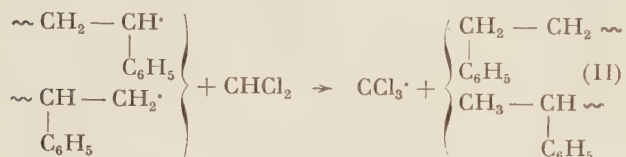
6. — Conclusions.

Le schéma cinétique qui explique le mieux les résultats énoncés aux § 1, 2, 3, 4 (1) et 5 ci-dessus est le suivant.

a) *Dégradation par irradiation en absence d'air.* — La dégradation est l'effet direct des rayonnements ionisants sur le polystyrène dissous :



Les fragments formés peuvent soit se recombiner par la réaction inverse de (I), soit se stabiliser par transfert sur le solvant suivant la réaction (II) :

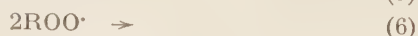
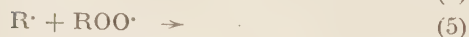
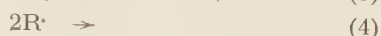


Lorsqu'un accepteur de radicaux libres est présent, son addition avec les macroradicaux augmente la probabilité de stabilisation.

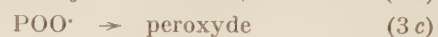
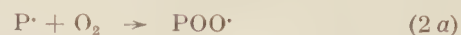
Nous avons vu au § 3 (1) que le radical 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle (DPPH) augmente effectivement le rendement de la radiolyse de solutions désaérées de polystyrène. Le rendement très élevé (3,5 coupures par 100 eV absorbés par le polystyrène) n'est pas dû à une action purement chimique du DPPH sur le polystyrène en absence de rayonnements, car aucun effet prolongé n'a été observé après une longue interruption de l'irradiation en présence de DPPH.

En absence de DPPH, les rendements obtenus avec les chloroformes A et B correspondent respectivement (cf. tableau IV (1)) à 0,94 et 0,34 coupures par 100 eV absorbés par le polystyrène.

b) *Dégradation par irradiation en présence d'air.* — Nous écrirons le schéma correspondant au mécanisme classique d'autoxydation radicalaire en chaîne, avec initiation dans le solvant puisque l'effet est indirect (cf. § 2 (1)).



Le transfert sur le polymère (noté PH) s'effectuera essentiellement par les radicaux $\text{ROO} \cdot$, qui sont les plus nombreux, ainsi que par les atomes Cl qui ne réagissent probablement pas avec l'oxygène, ClO_2 étant endothermique.



L'atome d'hydrogène du polystyrène sur lequel s'effectue l'attaque oxydante (réaction (3 a)) peut être soit l'hydrogène méthylénique, soit celui du carbone tertiaire. L'arrachement d'un hydrogène phénylique est énergétiquement moins probable et d'autre part ne conduirait pas à une rupture de la chaîne principale. Par analogie avec l'attaque oxydante des éthyl-, *n*-propyl-, *iso*-propyl-, *sec*-butyl- et 2-pentyl-benzènes (7), il est naturel d'admettre que l'attaque oxydante sur le polystyrène se fera sur l'hydrogène tertiaire, plus faiblement lié et se trouvant en position α par rapport au noyau benzénique. C'est l'hypothèse faite pour la dégradation oxydante du polystyrène par JELLINEK (8), HAHN et coll. (9), WALL et coll. (5).

Le schéma écrit ci-dessus est volontairement limité aux réactions les plus probables. L'autoxydation radiochimique du chloroforme est, dans les conditions des expériences décrites, une réaction d'ordre 0 par rapport à la concentration de l'oxygène dissous (cf. § 2, fig. 2, courbe 1 et § 4 (1)). Par conséquent, pratiquement tous les radicaux libres $\text{R} \cdot$ susceptibles de s'oxygéner réagissent immédiatement avec l'oxygène; il en sera de même des macroradicaux $\text{P} \cdot$, qui ne réagiront que suivant (2 a).

La plupart des radicaux présents seront donc les radicaux $\text{CCl}_3\text{OO} \cdot$ (ou des radicaux résultant de la décomposition de ces derniers (10)) et les atomes Cl. On peut donc admettre que les seules réactions importantes de $\text{POO} \cdot$ sont les réactions (3 b et c) et (6 a), $\text{ROO} \cdot$ étant $\text{CCl}_3\text{OO} \cdot$. Les réactions de recombinaison de macroradicaux peuvent être négligées vu leurs faibles concentrations. Au demeurant la contribution de phénomènes de réticulation conduirait à un effet de concentration qui n'a pas été observé dans le domaine étudié ($0,7$ à $2,10 \cdot 10^{-2}$ g/cm³).

La dégradation pendant l'irradiation s'effectuera essentiellement par la réaction (6 a). Les effets prolongés seront dus à la décomposition lente des peroxydes et hydroperoxydes formés par les réactions (3 b et c).

Ces hypothèses, tout en respectant les conclusions tirées au § 5 relativement au caractère différent des mécanismes de dégradation radiochimique et d'effet

prolongé, rendent compte également des lois de dépendance par rapport à l'intensité d'irradiation. En effet les concentrations stationnaires des radicaux $\text{ROO}^\bullet$ et $\text{POO}^\bullet$ seront proportionnelles à $I^{1/2}$, de sorte que la vitesse de la réaction (6 a) sera proportionnelle à I , tandis que les peroxydes s'accumuleront proportionnellement à $I^{1/2} t$.

L'hypothèse non retenue suivant laquelle la coupure de la chaîne principale s'effectuerait par la décomposition directe de $\text{POO}^\bullet$ conduirait à une cinétique différente, où la vitesse de dégradation serait proportionnelle à $I^{1/2}$. De plus, la décomposition d'un radical peroxydique peut être énergétiquement favorable, mais implique alors un réarrangement donnant une énergie d'activation élevée ⁽¹¹⁾; une telle réaction, souvent postulée dans des mécanismes d'autoxydation à des températures élevées, de 80 à 350° C, n'a été proposée dans une réaction à température ordinaire que par БАКН et coll ⁽¹²⁾, pour la formation d'aldéhydes et cétones dans la radiolyse oxydante des hydrocarbures, mais sans preuve cinétique.

Par contre la décomposition d'un radical phényl-alcoxy tel que le radical $\text{PO}^\bullet$ produit par la réaction (6 a) est connue comme s'effectuant, y compris à température ordinaire ⁽¹³⁾, suivant le schéma :

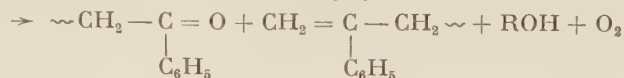
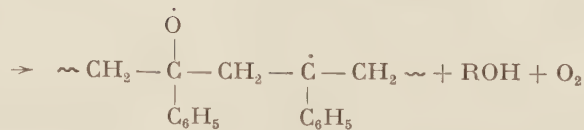
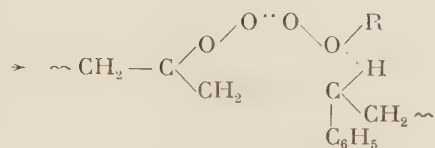
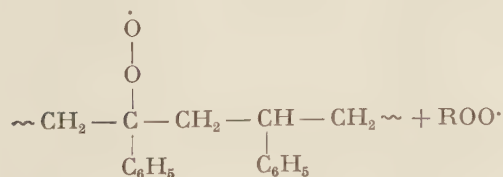


Cependant la réaction (7) est défavorisée par rapport à l'arrachement d'un atome d'hydrogène du solvant avec formation d'un carbinol, suivant le schéma (8) :



La différence des énergies d'activation $E_7 \neq -E_8$, calculée par divers auteurs, est d'au moins 7 kc/mole (7,31 pour le radical α -cumyloxy dans le cumène d'après BAILEY et coll. ⁽¹⁴⁾). La réaction (7), dans un solvant facilement oxydable, ne pourra avoir lieu de préférence à (8) que si le radical $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CO}^\bullet$ est produit avec une certaine énergie résiduelle ⁽¹⁵⁾, ce qui n'est probablement pas le cas pour la réaction (6 a).

On est ainsi amené à formuler une autre hypothèse, suivant laquelle l'interaction des radicaux peroxydiques, au lieu de se faire suivant la réaction (6 a) écrite par la plupart des auteurs, se ferait avec rupture immédiate de la chaîne principale, suivant un mécanisme analogue à celui qu'à proposé RUSSELL ⁽¹⁶⁾ pour les radicaux peroxydiques issus de l'éthylbenzène, par exemple :



suite de réactions exothermiques exigeant un réarrangement relativement restreint des noyaux.

Quand l'irradiation s'effectue dans du chloroforme contenant de l'éthanol (chloroforme B), le rendement est abaissé (cf. § 1 ⁽¹⁾). La méthode manométrique décrite au § 2 ⁽¹⁾ permet de mettre en évidence l'inhibition de l'autoxydation radiochimique du chloroforme en présence d'éthanol, comme le montre la figure 2, courbe 2 ⁽¹⁾. Cet effet inhibiteur implique d'une part que la réaction de transfert de chaîne d'un radical peroxydique tel que $\text{CCl}_3\text{OO}^\bullet$ ou d'un atome Cl sur $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ soit plus rapide que sur CHCl_3 , même à faible concentration d'éthanol; et d'autre part que les radicaux libres issus de celui-ci soient peu actifs pour une nouvelle réaction de transfert.

Comme la présence d'éthanol diminue aussi bien le nombre de coupures durant l'irradiation que l'effet prolongé, il est naturel de supposer que son action inhibitrice s'exerce au premier stade de l'attaque du polystyrène par suite de la faible réactivité des radicaux issus de l'éthanol.

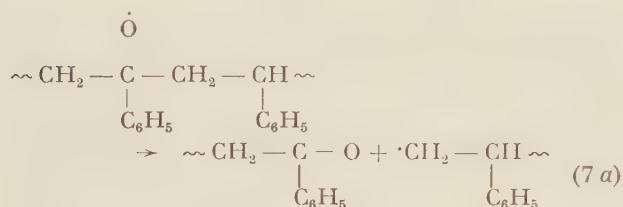
c) *Effets prolongés thermiques.* — Suivant le schéma que nous avons proposé, les effets prolongés thermiques sont dus à la décomposition des peroxydes s'accumulant d'après les réactions (3 b et c); nous discuterons au paragraphe suivant la nature du produit de la réaction (3 c). La décomposition de l'hydroperoxyde POOH comporte comme il ressort des §§ a et b une réaction monomoléculaire et une réaction catalysée par l'acide chlorhydrique et peut-être d'autres produits de la radiolyse du chloroforme, avec l'énergie d'activation globale de 20,2 kc/mole. L'existence d'une réaction en chaîne est peu probable en présence d'air du fait de la stabilité des peroxydes au cours de l'irradiation en présence d'air.

d) *Irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air.* — Nous avons vu au § 5 a que les peroxydes responsables des effets prolongés, qui ne sont pas détruits par irradiation en présence d'air, le sont par irradiation en absence d'air. Nous en concluons que ces peroxydes sont décomposés

par les radicaux libres non oxygénés produits par les rayonnements ionisants dans le solvant; l'hydroperoxyde POOH sera décomposé suivant le mécanisme souvent proposé pour la décomposition en chaîne des hydroperoxydes, par exemple de l'hydroperoxyde de cumène ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁷⁾:



une partie de l'exothermicité de la réaction (de l'ordre de 25 kc/mole) pouvant être utilisée à la rupture du macroradical PO• suivant la réaction du type (7):



Les constantes de vitesse données au § 5 a pour la dégradation par irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air étaient différentes en présence et en absence d'éthanol. Des expériences de contrôle montrent que c'est la présence d'éthanol pendant l'irradiation en présence d'air qui détermine cet effet, alors que l'addition d'éthanol avant l'irradiation en absence d'air ne modifie pas la cinétique.

Il en résulte que c'est la nature des peroxydes formés qui est différente en présence et en absence d'éthanol. Dans le premier cas il est vraisemblable, vu l'affinité de l'éthanol pour les radicaux peroxydiques, qu'il se forme uniquement des hydroperoxydes. Dans le second cas, une partie des peroxydes peuvent être produits par la réaction (3 c), où le macroradical peroxydique arracherait un atome d'hydrogène à sa propre chaîne avec au stade suivant fixation d'une seconde molécule d'oxygène sur la nouvelle valence libre et formation d'un tétraperoxyde ou d'un pero-

xyde interne, qui serait plus stable que l'hydroperoxyde lors de l'irradiation sous vide.

Il est clair que les divers mécanismes proposés ci-dessus le sont sur la seule base de la cinétique de dégradation et doivent être soumis à l'épreuve de l'analyse chimique et spectroscopique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. DURUP. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 733.
- (2) A. CHAPIRO, J. DURUP, M. FOX et M. MAGAT. — « Simposio internazionale di chimica macromolecolare » Supplément à *la Ricerca Scientifica*, 1955, **25**, 207.
- (3) A. VOTINOV, P. KOBEKO et F. MAREJ. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1942, **16**, 106.
- (4) H. H. G. JELLINEK. — « Polymer Degradation Mechanisms », *National Bureau of Standards*, circ. 525, 1953, p. 1.
- (5) L. A. WALL, M. R. HARVEY et M. TRYON. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1306.
- (6) J. CORTYL-LACAU. — *Rev. Gén. Caoutch.*, 1954, **31**, 473.
- (7) V. STANNETT et R. B. MESROBIAN. — *Special technical Report n° V to the Navy Department*, 1950.
- (8) H. H. G. JELLINEK. — *J. Polym. Sci.*, 1949, **4**, 1.
- (9) W. HAHN et H. LECHTENBÖHMER. — *Die Makrom. Chemie*, 1955, **16**, 50.
- (10) E. W. R. STEACIE. — « *Atomic and free Radical Reactions* » New York, 1954, vol. II, p. 682.
- (11) C. F. CULLIS et C. N. HINSHELWOOD. — *Disc. Faraday Soc.*, 1947, **2**, 117.
- (12) N. A. BAKH et N. I. POPOV. — « *Sbornik rabot po radiatsionnoj khimii* », Moscou, 1955, p. 156.
- (13) W. C. REYNOLDS et I. M. KOLTHOFF. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 969.
- (14) H. C. BAILEY et G. W. GODIN. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 68.
- (15) a) R. G. W. NORRISH et M. H. SEARBY. — *Proc. Roy. Soc.*, 1956, **A 237**, 464.
b) M. S. KHARASCH, A. FONO et W. NUDENBERG. — *J. Org. Chem.*, 1951, **16**, 105.
- (16) G. A. RUSSELL. — *Chem. and Ind.*, 1956, **49**, 1483.
- (17) a) M. S. KHARASCH, A. FONO et W. NUDENBERG. — *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 753.
b) G. H. TWIGG. — *Disc. Faraday Soc.*, 1953, **14**, 240.
c) A. V. KARJAKIN, V. A. NIKITIN et A. N. SIDOROV. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1955, **29**, 1624.

III. — Mécanismes de la radiolyse du polystyrène en solution diluée.

Remarques sur la radiolyse oxydante de CHCl_3 et CCl_4 (*).

Introduction.

La cinétique de la dégradation du polystyrène en solution chloroformique diluée (environ 10^{-2} g/cm³), sous l'action des rayons γ , a été développée dans nos publications antérieures (^{1, 2}) sur la base de l'étude viscosimétrique des solutions irradiées.

Nos résultats conduisaient aux conclusions suivantes :

a) En absence d'air, la radiolyse comprend deux phases : une « dégradation initiale » rapide mais limitée à un petit nombre de liaisons faibles dues à des groupements peroxydiques latéraux, puis une dégradation très lente due à l'effet direct du rayonnement sur le polymère dissous.

b) En présence d'air, les rendements radiolytiques du polystyrène dissous dans CHCl_3 sont élevés et proviennent principalement d'une dégradation oxydative amorcée par les radicaux libres issus du solvant.

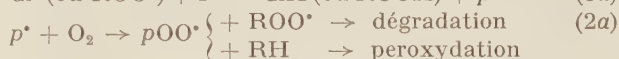
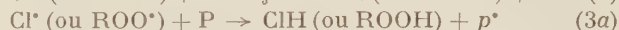
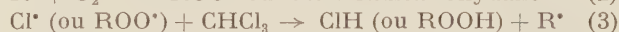
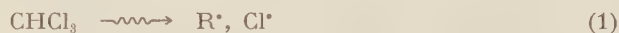
Dans les expériences effectuées avec du chloroforme non débarrassé de l'éthanol utilisé comme stabilisant, le rendement de la dégradation est abaissé d'un facteur 10.

c) Après irradiation en présence d'air, la viscosité continue à décroître. Si cet effet prolongé — ou « post-effet » — est suivi en absence d'air (par scellement sous vide après irradiation préalable effectuée en présence d'air), on trouve qu'il correspond à un nombre de scissions bien défini et indépendant de la température à laquelle on l'observe.

Un post-effet identique au post-effet thermique quant au nombre total de scissions, mais plus rapide, est obtenu si les solutions, après irradiation en présence d'air, sont irradiées en absence d'air (cet effet s'ajoutant alors à l'effet direct très faible produit par l'irradiation en absence d'air).

Ces effets prolongés sont attribués (^{3, 1, 2}) à la décomposition de peroxydes de polystyrène.

L'étude cinétique montre que, au cours de l'irradiation en présence d'air, dégradation et peroxydation sont deux mécanismes parallèles, suivant le schéma :



où $\text{R}^\bullet$ représente un radical à valence libre sur le carbone ($\text{CHCl}_2^\bullet$ ou $\text{CCl}_3^\bullet$), P le polystyrène, $p^\bullet$ un macroradical à valence libre latérale (normalement portée par le carbone tertiaire).

La dégradation, sous l'action des rayons γ , du polystyrène dissous dans une série de solvants en présence et en absence d'air a été récemment étudiée par HENGLEIN et coll. (⁴). Ces auteurs estiment que les variations du rendement suivant le solvant sont principalement dues aux phénomènes de transfert d'énergie d'excitation entre le polymère et le solvant. Par ailleurs, des effets indirects apparaissent dans le cas des solvants chlorés, en particulier en présence d'air. Dans les autres solvants utilisés par HENGLEIN et coll. (dioxane, acétate d'éthyle, méthyléthylcétone, toluène, benzène), la différence entre les rendements de dégradation en présence et en absence d'air atteint au plus 0,7 scissions par 100 eV absorbés par le soluté; dans les méthanes chlorés par contre cette différence atteint jusqu'à 46 (CCl_4) et, suivant nos propres résultats (*) pour CHCl_3 pur, 239. Nous en concluons comme HENGLEIN que les atomes de chlore sont des intermédiaires particulièrement actifs pour la dégradation du polystyrène dissous.

(*) Cet article constitue, avec les articles référencés (¹⁵) et (²) la Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de l'auteur; le texte intégral a été déposé à la Sorbonne le 11 mai 1959

(*) Les rendements observés par Henglein dans le cas du chloroforme sont inférieurs aux nôtres, ce qui s'explique par les intensités plus élevées qu'il a utilisées.

Dans le cas de solutions concentrées (50 g/l), HENGLEIN et coll. observent dans le cas des solvants les plus pauvres utilisés (dioxane, acétate de méthyle) une réticulation concomittante à la dégradation.

Les résultats nouveaux que nous allons exposer permettent de préciser les conclusions que nous avons résumées plus haut et de les étendre au cas des solutions de polystyrène dans le tétrachlorure de carbone.

Il nous paraît utile de présenter au préalable quelques résultats éclairant la question de l'autoxydation, sous l'action des rayons γ , de ces solvants eux-mêmes.

2. — Autoxydation radiochimique du chloroforme et du tétrachlorure de carbone.

a) Partie expérimentale.

Les solvants indiqués, initialement saturés d'air sous pression atmosphérique, ont été irradiés à 17 °C dans des ampoules reliées à un manomètre à mercure; la variation de pression est représentée sur la figure 1.

La première partie linéaire des courbes correspond à une absorption d'oxygène supérieure au

dégagement de divers gaz ⁽²⁾, la deuxième partie linéaire au dégagement gazeux après consommation totale de l'oxygène; l'intersection de ces deux droites permet une évaluation de la vitesse de consommation de l'oxygène.

Les rendements calculés de cette façon sont représentés sur le tableau I. Nous allons discuter successivement ces résultats portant sur CHCl_3 et CCl_4 .

TABLEAU I

Rendements de l'oxydation radiochimique de CHCl_3 et CCl_4 .

Solvant	Intensité (r/mn)	G_{O_2} (O_2 consommé par 100 eV absorbés)
CHCl_3	21,3	308
CHCl_3	60	186
CHCl_3	207	73
$\text{CHCl}_3 + \text{EtOH}$ (0,017M)	60	50
$\text{CHCl}_3 + \text{EtOH}$ (0,09M)	58	23
$\text{CHCl}_3 + \text{EtOH}$ (0,17M)	59	34
$\text{CHCl}_3 + \text{EtOH}$ (0,34M)	59	22
$\text{CHCl}_3 + \text{iso-PrOH}$ (0,13M) ..	58	22,6
$\text{CHCl}_3 + t\text{-BuOH}$ (0,11M)....	20	140
CHCl_3 , 0 °C	10	149
CHCl_3 , 40 °C	10	1800 ± 300
CCl_4	58	$8,3 \pm 1$

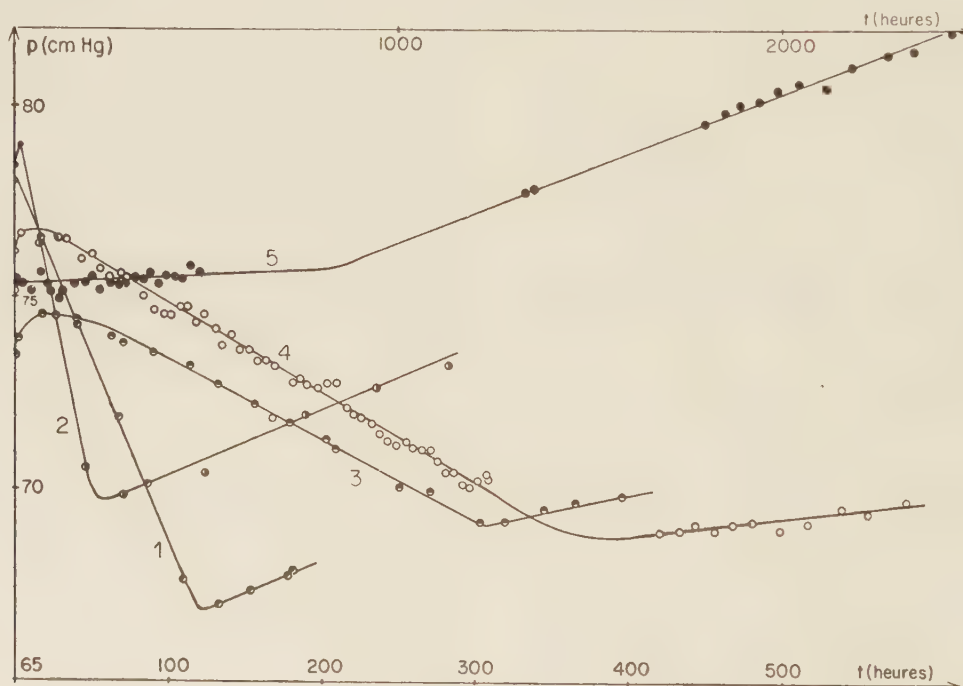
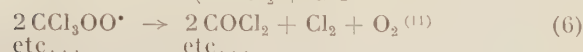
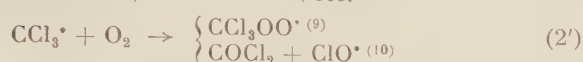
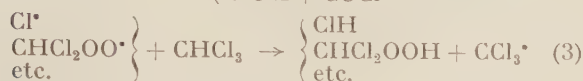
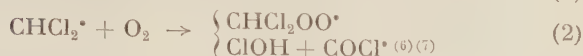


Fig. 1. — Mesure manométrique de l'oxydation radiochimique
 1. CHCl_3 , $I = 21,3$ r/mn
 2. CHCl_3 , $I = 60$ r/mn
 3. $\text{CHCl}_3 + 0,17$ M. EtOH, $I = 60$ r/mn
 4. $\text{CHCl}_3 + 0,17$ M. EtOH, $I = 20,3$ r/mn
 5. CCl_4 , $I = 50$ r/mn

} échelle inférieure
 } échelle supérieure

b) Chloroforme.

Les schémas proposés par différents auteurs pour la radiolyse et la photolyse oxydatives du chloroforme peuvent se résumer par le mécanisme en chaîne suivant :



Du point de vue cinétique, les diverses réactions possibles indiquées sous une même accolade sont équivalentes et conduisent à une consommation d'oxygène :

$$-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \frac{k_3(\text{CHCl}_3)(\Phi I)^{\frac{1}{2}}}{k_6^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{2} \Phi I \quad (I)$$

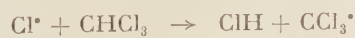
[ΦI = vitesse de la réaction d'amorçage (1), k_3 et k_6 = constantes de vitesse des réactions (3) et (6)]; le premier terme de (I) correspond à la réaction en chaîne, le second provient de ce que chaque radical formé consommera en sus une molécule d'oxygène après l'amorçage et en libérera une demi-molécule lors de la terminaison; les valeurs de G_{O_2} à 21,3 et 60 r/mn (*) conduisent alors avec un écart de 2 % seulement à la valeur :

$$\frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}}} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-\frac{1}{2}} \text{ l}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{s}^{-\frac{1}{2}} \text{ à } 17^\circ\text{C}$$

Les mesures de G_{O_2} à 0°, 17° et 40 °C permettent de calculer l'énergie d'activation de l'autoxydation. On obtient :

$$E_3 \neq -\frac{1}{2} E_6 \neq 10,7 \pm 0,2 \text{ kc}$$

$E_6 \neq$ étant voisin de 0, cette valeur est celle de l'énergie d'activation $E_3 \neq$ de l'arrachement de l'hydrogène de CHCl_3 par un radical tel que $\text{CCl}_3\text{OO}^\bullet$ ou $\text{ClO}^\bullet$, etc... Elle est très voisine de l'énergie d'activation (10,9 kc/mole) de la réaction :



(*) Le G_{O_2} correspondant à $I = 207 \text{ r/mn}$ est inférieur à ce que donnerait la loi en $I^{\frac{1}{2}}$ (équation I), on peut vérifier que la vitesse d'oxydation devient alors limitée par la vitesse de passage de l'oxygène de la phase gazeuse à la phase liquide.

telle qu'on peut la déduire de résultats donnés par CHILTZ et coll. (12), en négligeant les énergies d'activation de recombinaison de $\text{Cl}^\bullet$ et $\text{CCl}_3^\bullet$.

En présence d'éthanol ou d'isopropanol, la réaction en chaîne est fortement inhibée : ces alcools s'avèrent donc excellents capteurs des radicaux oxydants porteurs de chaîne, et donnent à leur tour naissance à des radicaux (probablement les radicaux hydroperoxyde produits suivant le schéma alcool $\xrightarrow{-\text{H}} \text{HO}_2^\bullet + \text{aldéhyde ou cétone}$) incapables de poursuivre la chaîne.

A forte concentration d'alcool, la réaction en chaîne disparaît et le G se réduit à environ 22.

L'alcool *t*-butylique est presque inactif comme inhibiteur d'oxydation, ce qui confirme le rôle joué par l'hydrogène, en position α par rapport à l'oxhydrile, dans l'attaque oxydante des alcools primaires et secondaires.

L'addition de 10^{-2} g/cm^3 de polystyrène au chloroforme contenant de l'éthanol est sans effet sur le rendement d'autoxydation, ce qui indique simplement la non-modification du rendement radicalaire global (cf. § 3); par contre l'addition de cette même proportion de polystyrène au chloroforme pur abaisse fortement la consommation d'oxygène, ce qui témoigne de la réactivité, envers les atomes de chlore, du noyau phényle du polystyrène ainsi qu'on le verra par la suite.

c) Tétrachlorure de carbone.

Le G_{O_2} obtenu, $8,3 \pm 1$, peut être interprété de la façon suivante.

La radiolyse de CCl_4 donne, outre des produits moléculaires, les produits radicalaires principaux $\text{Cl}^\bullet$ et $\text{CCl}_3^\bullet$.

Le sens que nous donnons ici aux termes « produits radicalaires » et « produits moléculaires » et plus loin rendements radicalaires et moléculaires « primaires » est le suivant : nous entendons par « produits radicalaires » de radiolyse les radicaux libres pouvant, avant leur recombinaison, être fixés par des accepteurs dans les conditions où ceux-ci ont jusqu'ici été utilisés en chimie des radiations. Les « produits moléculaires » proviennent soit, en un seul acte réactionnel, de molécules excitées ou d'ions, soit de la recombinaison de radicaux dans la « grappe » avant qu'ils puissent réagir avec un accepteur.

Revenons aux produits radicalaires de CCl_4 .

$\text{Cl}^\bullet$ ne réagit pas avec l'oxygène.

$\text{CCl}_3^\bullet$ peut s'oxygéner, par un mécanisme sans chaîne vu l'absence d'atomes d'hydrogène; les radicaux oxygénés réagissent suivant la réaction (6), libérant une molécule d'oxygène pour deux radicaux. Par conséquent, le rendement de la consommation

d'oxygène sera :

$$G_{-O_2} = \frac{1}{2} G_{CCl_3\cdot} \quad (II)$$

d'où

$$G_{CCl_3\cdot} = 16,6 \pm 2 \quad (III)$$

Or, d'après BOUBY ⁽¹³⁾, le rendement radicalaire de CCl_4 mesuré par la méthode du DPPH est de :

$$G_{R\cdot} = 20,5 \quad (IV)$$

d'où, en combinant avec notre valeur de $G_{CCl_3\cdot}$,

$$G_{Cl\cdot} = 3,9 \pm 2 \quad (V)$$

Les rendements du tétrachlorure de carbone $G_{Cl} = 3,9$, $G_{CCl_3} = 16,6$ peuvent paraître surprenants vu les résultats de COOPER et STAFFORD ⁽⁵⁾ donnant les rendements globaux en absence d'accepteur :

$$G_{Cl_2} + G_{C_2Cl_6} = 1,7$$

et les résultats de SCHULTE ⁽¹⁴⁾ déterminant, en présence de chlore moléculaire marqué, les rendements primaires :

$$G_{\text{échange}} = G_{CCl_3} \text{ maximum} = 3,5 \\ G_{C_2Cl_6+2Cl\cdot} \text{ (ou } Cl_2) = 0,80$$

En réalité nos rendements radicalaires sont parfaitement compatibles avec les résultats de ces auteurs.

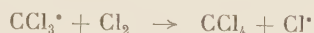
En effet, supposons les rendements radicalaires et moléculaires suivants :

$$\begin{aligned} G_{CCl_3\cdot} &= 16 \\ G_{Cl\cdot} &= 4,6 \\ G_{C_2Cl_6} &= 0,8 \\ G_{Cl_2} &= 6,5 \end{aligned} \quad (VI)$$

dont les deux premiers sont à peine modifiés par rapport à nos résultats expérimentaux [équations (III) et (V)], leur somme s'accordant de plus avec le $G_{R\cdot}$ de Bouby, et enfin que nous avons naturellement choisis de manière à vérifier l'équation stœchiométrique :

$$G_{CCl_3\cdot} + 2G_{C_2Cl_6} = G_{Cl\cdot} + 2G_{Cl_2}$$

En absence d'intercepteur, le chlore moléculaire formé peut capter tous les radicaux primaires $CCl_3\cdot$ par la réaction



classique dans la chloruration photochimique en chaîne de $CHCl_3$ ⁽⁸⁾ et dont l'importance a été soulignée par COOPER et STAFFORD ⁽⁵⁾.

Les 16 radicaux $CCl_3\cdot$ donneront donc du tétrachlorure de carbone et 16 atomes $Cl\cdot$; nous aurons donc $16 + 4,6 = 20,6$ atomes $Cl\cdot$ qui se recombineront en 10,3 molécules de Cl_2 .

Le bilan en Cl_2 sera donc :

formation : 6,5 (rendement moléculaire) + 10,3, recombinaison : 16,8, disparition : 16 (réaction 8), soit un excédent de 0,8.

Le bilan en C_2Cl_6 sera également 0,8 (rendement moléculaire).

On retrouve les résultats de STAFFORD.

Les actes élémentaires radiochimiques (formation et réaction d'ions, de molécules excitées) conduisant aux rendements (VI) ne peuvent être postulés de manière unique.

Cependant les résultats de SCHULTE cités ci-dessus peuvent être interprétés qualitativement si on tient compte de ce que la présence initiale de chlore moléculaire, réactif possédant à la fois une bande d'absorption dissociative à faible fréquence et une affinité électronique positive, modifiera les actes élémentaires et par la possibilité de transfert d'énergie d'excitation de CCl_4 vers Cl_2 , et par la capture d'électrons lents par Cl_2 : d'où un rendement plus élevé en $Cl\cdot$ et plus faible en $CCl_3\cdot$.

Nous allons maintenant revenir aux expériences de dégradation du polystyrène.

Méthode de mesure de la dégradation.

Les conditions expérimentales et la méthode de mesure de la dégradation par viscosimétrie ont été décrites antérieurement ^(15, 1, 2). Sauf mention spéciale la température d'irradiation est de 17 ± 1 °C. Le calcul du nombre de scissions à partir de la variation de l'indice limite de viscosité est dans son principe celui que nous avons développé antérieurement ⁽¹⁵⁾. Cependant au lieu de l'approximation, précédemment utilisée, d'une distribution exponentielle des poids moléculaires du polystyrène formé par polymérisation à basse température (≤ 40 °C) et faible degré de conversion, il nous a paru plus juste d'utiliser les expressions correspondant à une distribution de la forme :

$$f_0(M) = \frac{4n_0}{(\overline{M}_n)_0^2} M \exp \left(-\frac{2M}{(\overline{M}_n)_0} \right) \quad (VII)$$

où n est la concentration molaire du polymère, M le poids moléculaire, $\overline{M}_n$ sa moyenne en nombre, $f(M)$ la fonction de distribution, et où l'indice 0 correspond au polymère à l'état initial avant dégra-

dation; la distribution (VII) est en effet celle qu'on obtient lorsque la terminaison des chaînes de polymérisation s'effectue essentiellement par recombinaison, ce qui est le cas du styrène dans les conditions indiquées ci-dessus.

En généralisant les calculs exposés antérieurement ⁽⁵⁾, on peut montrer que l'indice limite de viscosité, après $\frac{m}{\bar{M}_i} x$ scissions au hasard par chaînon (m = poids moléculaire du monomère, x = nombre de scissions par macromolécule initiale) d'un polymère de distribution initiale $f_0(M)$ est :

$$[\eta] = \frac{ka(1+a)}{n_0(\bar{M}_n)_0^{1-a}} \frac{1}{x^a} \int_0^\infty z^{a-1} e^{-z} \Phi_0\left(\frac{z}{x} (\bar{M}_n)_0\right) dz \quad (\text{VIII})$$

où z est une variable muette, k et a les coefficients de la loi de HOUWINK

$$[\eta] = kM^a \quad (\text{IX})$$

pour le système polymère-solvant considéré, et $\Phi_0(M)$ une fonction de distribution doublement intégrale :

$$\Phi_0(M) = \int_M^\infty dM \int_M^\infty f_0(M) dM \quad (\text{X})$$

Si maintenant on prend pour $f_0(M)$ l'expression (VII), on obtient :

$$[\eta] = k(\bar{M}_n)_0^a \Gamma(a+2) \cdot \frac{2+a+x}{(2+x)^{1+a}} \quad (\text{XI})$$

où Γ est la fonction gamma complète.

C'est l'expression (XI) qui sera utilisée dans ce qui suit avec la valeur $a = 0,76$ (d'après OTH et DESREUX ⁽¹⁶⁾).

La substitution de la formule (XI) à l'expression utilisée dans les articles référencés ⁽²⁾ conduit à multiplier les rendements (en scissions par chaînon) par un facteur 1,17.

Effet de la concentration du polystyrène sur sa radiolyse en solution chloroformique. Effet de l'addition d'éthanol.

a) IRRADIATION EN ABSENCE D'AIR.

a) 1) Résultats et discussion.

Nous laissons ici de côté la « dégradation initiale » observée au début de l'irradiation et qu'on peut éliminer par un traitement thermique préalable du polystyrène.

La variation du rendement de la dégradation du polystyrène en solution dans le chloroforme pur [débarassé de l'éthanol comme indiqué précédemment ⁽²⁾] en fonction de la concentration en polystyrène est représentée sur le tableau II.

TABLEAU II

Effet de la concentration sur la radiolyse de solutions désaérées de polystyrène dans CHCl₃ pur.
($I = 28$ r/mn; $(M_n)_0 = 470\,000$).

Concentration du polystyrène : (10^{-2} g/cm ³)	$\frac{dx}{dt}$ (scissions par macromolécule par heure)
0,7	$1,12 \cdot 10^{-3}$
1,0	$1,12 \cdot 10^{-3}$
2,0	$3,2 \cdot 10^{-4}$
4,8	$< 10^{-5}$

L'élévation du rendement, lorsque la concentration décroît, peut à priori être due à de nombreux facteurs : compétition des macromolécules entre elles vis-à-vis de molécules excitées du solvant susceptibles de leur transférer de l'énergie; effets de réticulation inter et intra-moléculaire; effet de la viscosité favorisant la recombinaison des fragments dans la « cage »; compétition des macromolécules entre elles vis-à-vis de radicaux libres issus du solvant susceptibles d'induire la dégradation. Il est possible que ces quatre effets contribuent au phénomène observé. Cependant nous allons voir que c'est le dernier qui, explique de manière la plus satisfaisante les résultats observés, et qui par conséquent peut être considéré comme prédominant.

a) 2) Éventualité de transfert d'énergie.

Examinons d'abord la première hypothèse, celle d'effets de transfert d'énergie du solvant au polymère, avec compétition entre les macromolécules vis-à-vis des molécules excitées du solvant, autrement dit une partie importante de l'énergie reçue par le solvant étant transférée au soluté. Celui-ci ayant comme tous les hydrocarbures alkylaromatiques un rendement radiolytique inférieur d'au moins un facteur 10 à celui du chloroforme [27 radicaux libres par 100 eV absorbés, d'après BOUBY ⁽¹³⁾], le rendement radicalaire du mélange diminuerait, par rapport à celui du chloroforme pur, d'une fraction pratiquement égale à la fraction d'énergie transférée.

TABLEAU III

Rendements radicalaires par la méthode du DPPH.

Concentration du polystyrène dans CHCl ₃ g/cm ³	Rendement radicalaire (valeurs relatives)
Solvant pur	1,00
$1 \cdot 10^{-2}$	1,02
$2 \cdot 10^{-2}$	1,02
$5 \cdot 10^{-2}$	0,76

Le tableau III qui donne les rendements radicalaires de solutions de polystyrène dans le chloroforme (contenant 1% d'alcool), que nous avons mesurés

par capture des radicaux libres par un accepteur, le diphenylpicrylhydrazyle (DPPH, cf. CHAPIRO ⁽¹⁷⁾), montre qu'il n'en est rien.

Le rendement est constant jusqu'à 2.10^{-2} g/cm³. L'abaissement observé à 5.10^{-2} g/cm³ peut n'être pas significatif d'un transfert d'énergie; en effet on observe à cette concentration une longue période d'induction dans la consommation du DPPH, ce qui provient probablement de la viscosité du milieu favorisant la recombinaison des radicaux primaires avant leur diffusion et leur réaction avec le DPPH.

En bref, l'existence éventuelle de transfert d'énergie ne saurait expliquer l'effet de la concentration dans la radiolyse de solutions de polystyrène.

a) 3) Effets divers.

L'existence de phénomènes de réticulation, intermoléculaire (diminuant la chute de viscosité) à forte concentration et intramoléculaire (augmentant la chute de viscosité) ne saurait expliquer non plus le phénomène: en effet pour une même concentration, la chute de viscosité serait moindre lorsque le poids moléculaire diminuerait, car la réticulation intermoléculaire serait favorisée par rapport à la réticulation intramoléculaire; or nous avons constaté dans une série d'expériences qu'aucun effet de poids moléculaire n'apparaît. Ceci permet en même temps d'exclure l'hypothèse de la seule influence de la viscosité favorisant l'effet « cage » car l'élévation du poids moléculaire aurait le même effet que l'élévation de la concentration.

a) 4) Effets indirects.

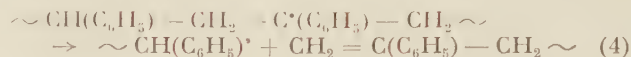
On est donc conduit à interpréter le rôle de la concentration dans la radiolyse par l'existence d'un effet indirect: la dégradation du polystyrène irradié dans CHCl₃ pur serait due principalement aux atomes de chlore formés dans le solvant. Vis-à-vis de ceux-ci, le polystyrène jouera un rôle auto-inhibiteur du fait de la grande affinité pour le chlore des noyaux aromatiques qu'il contient. L'effet indirect permet en même temps d'expliquer pourquoi le rendement de la dégradation par irradiation en absence d'air est plus faible ⁽²⁾ dans le chloroforme stabilisé par l'éthanol, celui-ci étant très réactif envers le chlore atomique.

HENGLEIN et coll. ⁽⁴⁾ interprètent également la relativement grande radiosensibilité du polystyrène dans CCl₄ en absence d'air par l'action des atomes de chlore. D'autre part TEYSSIÉ et SMETS ⁽¹⁸⁾ ont obtenu la dégradation du polystyrène en absence d'air, à température ordinaire, par photochloruration.

a) 5) Thermochimie de la dégradation.

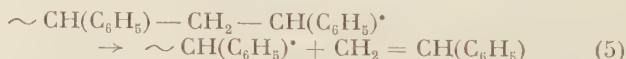
La dégradation du polystyrène, en absence d'air, par les atomes de chlore soulève toutefois une difficulté théorique: il ne pourra y avoir rupture de la chaîne principale que si le macroradical, formé par arrachement d'un atome d'hydrogène par le chlore, peut se décomposer. Dans la dégradation oxydative du polystyrène, on admet généralement ⁽¹⁹⁾ que l'attaque oxydante se fait sur l'atome H du carbone tertiaire, ce qui a été confirmé par l'étude de polystyrènes deutériés ⁽²⁰⁾.

En absence d'air, la décomposition du macroradical ainsi formé se ferait suivant le schéma:



Pour que, dans la radiolyse du polystyrène en solution, la réaction (4) ait lieu avant la stabilisation du macroradical par recombinaison avec un radical issu du solvant, il faut que sa durée de vie soit inférieure à environ 0,02 s (calculé, pour une intensité d'irradiation de 50 r/mn, en admettant une constante de vitesse de recombinaison de l'ordre de $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ l.s}^{-1}$), donc que la réaction (4) ait une énergie d'activation inférieure à 14 kc/mole (calculée pour un facteur de fréquence inférieur ou égal à 10^{12} s^{-1}).

L'énergie d'activation de la dépolymérisation:



est $E_5^\ddagger = E_5' + \Delta H_5 \simeq 22,5 \text{ kc/mole}$

où E_5' est l'énergie d'activation de polymérisation, 6,5 kc/mole ⁽²¹⁾, ΔH_5 la chaleur de polymérisation, 16 kc/mole [cf par exemple SEMENOV ⁽²²⁾].

Or les chaleurs de réaction de (4) et (5) comprennent apparemment les mêmes termes: différence des énergies de dissociation des première et seconde liaisons carbone-carbone, énergie de stabilisation par résonance de la double liaison formée, conjuguée avec le noyau phényle.

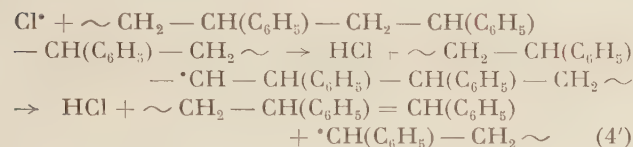
La seule différence est que, dans le schéma (5), l'énergie de stabilisation par résonance du macroradical lui-même est identique aux états initial et final; par contre, dans le schéma (4), le macroradical initial ne bénéficie pas de cette stabilisation car le phényle, pour des raisons d'encombrement, n'est pas dans le plan de la chaîne aliphatique ⁽²³⁾ (cet effet joint au déplacement de la chaîne nécessaire pour faire passer le carbone tertiaire de la structure tétraédrique à la structure triangulaire de l'état radicalaire ⁽²⁴⁾ explique que l'hydrogène tertiaire soit plus stable dans le polystyrène que dans le cumène, de structure analogue); le macro-

radical final dans le schéma (5) peut, lui, bénéficier normalement de cette énergie de résonance.

Celle-ci est-elle suffisante pour abaisser l'endothermicité d'au moins 10 kc/mole? Cette question est ouverte.

a) 6) *Rôle éventuel de liaisons faibles.*

Dans la négative donc, si la réaction (4) exige une énergie d'activation trop élevée pour avoir lieu à température ordinaire dans les conditions décrites, la dégradation du polystyrène par les atomes de chlore ne pourra avoir lieu en absence d'air qu'au voisinage de liaisons faibles (mais non décomposables thermiquement à température modérée) telles que les liaisons tête-tête [cf. GRASSIE (25)], par exemple suivant le schéma :



b) IRRADIATION EN PRÉSENCE D'AIR.

b) 1) *Résultats.*

Dans un travail préliminaire (1), effectué avec des solutions de polystyrène dans le chloroforme stabilisé par de l'éthanol, et à faibles concentrations (0,25 à 1.7-10⁻² g/cm³), nous avons indiqué l'absence d'effets de concentration sur la dégradation. Cependant en répétant systématiquement ces expé-

TABLEAU IV

Effet de la concentration sur la radiolyse de solutions aérées de polystyrène dans le chloroforme.

Concentration du polystyrène <i>c</i> (10 ⁻² g/cm ³)	G scissions par 100 eV absorbés par la solution	G/c
a) Chloroforme pur		
0,5	1,20	241
1,0	1,80	180
2,0	1,90	95
4,8	1,32	27,5
b) Chloroforme stabilisé par 0,13 M d'éthanol		
0,67	0,27	40,1
0,7	0,27	37,8
1,0	0,33	32,8
2,0	0,43	21,4

riences avec des solutions tant dans le chloroforme pur que dans le chloroforme stabilisé, nous avons observé une influence notable de la concentration

sur le rendement de la dégradation par irradiation en présence d'air.

Le tableau IV représente en fonction de la concentration le rapport G/c du rendement radiochimique G (scissions par 100 eV absorbés par la solution) à la concentration du polystyrène (en g/cm³).

Le tableau V représente le même rapport G/c, pour *c* = 10⁻² g/cm³, en fonction cette fois de la quantité d'éthanol additionné.

TABLEAU V

Effet de l'éthanol sur la radiolyse de solutions aérées de polystyrène dans le chloroforme. (c = 10⁻² g/cm³).

Concentration d'éthanol (M.l ⁻¹)	G scissions par 100 eV absorbés par la solution
0	1,80
0,051	0,77
0,17	0,23
0,34	0,17

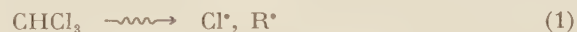
On voit qu'en présence comme en absence d'air, en présence comme en absence d'éthanol, la dégradation est auto-inhibée par une concentration croissante de polystyrène, ce qui montre la réactivité des noyaux aromatiques envers le chlore atomique.

Le rôle inhibiteur de l'éthanol provient également de son affinité pour les atomes de Cl[•].

Des tableaux IV et V on peut déduire que le pouvoir inhibiteur de 1 M.l⁻¹ d'éthanol équivaut à celui de 2,3 M.l⁻¹ (en unités-monomère) de polystyrène.

b) 2) *Mécanisme de l'effet de concentration.*

Si nous reprenons les réactions (1, 3, 3a, 2a) et y ajoutons (3b, 3c) :



et si nous admettons que la vitesse de dégradation est régie par la réaction (3a), cette vitesse, exprimée en unités G/c sera d'après les équations de l'état quasi-stationnaire, de la forme :

$$v \propto \frac{Ik_{3a}}{k_3(\text{CHCl}_3) + (k_{3a} + k_{3c})(\text{P}) + k_{3b}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} \quad (\text{XII})$$

*k*₃, *k*_{3a}, *k*_{3b}, *k*_{3c} étant les constantes de vitesse des réactions (3, 3a, 3b, 3c) et (CHCl₃), (P), (CH₃CH₂OH) les concentrations des réactifs.

$\frac{1}{v}$ sera alors linéaire par rapport à P.

Or, la figure 2 montre qu'il n'en est rien. Les résultats obtenus en présence d'éthanol ne vérifient pas

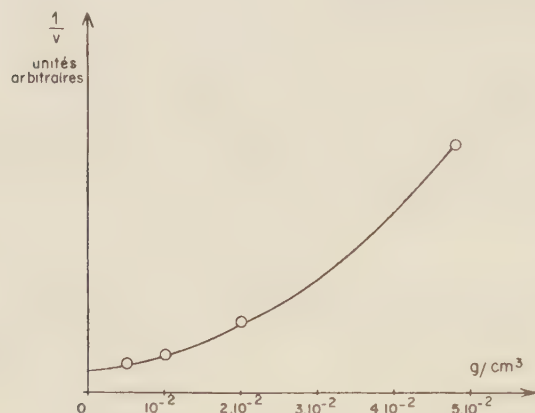


Fig. 2. — Radiolyse de solutions aérées de polystyrène dans CHCl_3 : effet de la concentration.

non plus l'équation (XII). Le mécanisme schématisé ci-dessus est donc insuffisant à expliquer nos résultats. On peut montrer (fig. 3) qu'il existe une rela-

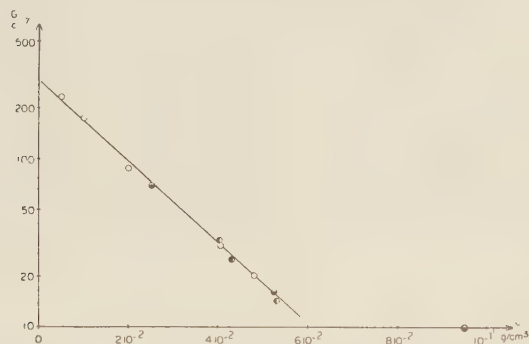


Fig. 3. — Radiolyse de solutions aérées de polystyrène dans CHCl_3 . Effet des concentrations en polystyrène et éthanol. $\circ$ (PS) variable, $(\text{EtOH}) = 0$, $\bullet$ (PS) constant, (EtOH) variable, $\blacksquare$ (PS) variable, $(\text{EtOH}) = 0,13$ M.

tion de décroissance linéaire entre le logarithme du rendement relatif (diminué d'un terme correctif afin de tenir compte de l'effet direct) et la concentration d'inhibiteur. Le seul point aberrant est celui pour lequel la concentration en éthanol est la plus élevée. Nous ne savons pas expliquer ce comportement.

b) 3) Effet de la température.

L'énergie d'activation de la dégradation radiochimique du polystyrène en solution chloroformique aérée est très faible. La figure 4 représente le diagramme d'Arrhénius résultant de la mesure des vitesses de dégradation de solutions de polystyrène à $1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ dans CHCl_3 , à 0°, 17° et 50 °C.

On déduit de la pente de ce diagramme :

$$E_{\text{CHCl}_3, \text{ air}}^{\neq} = 6,8 \pm 0,3 \text{ kc/mole}$$

Cette valeur est en fait une limite supérieure car à température croissante une partie de l'effet prolongé [cf. (2)] s'intègre à la dégradation pendant l'irradiation.

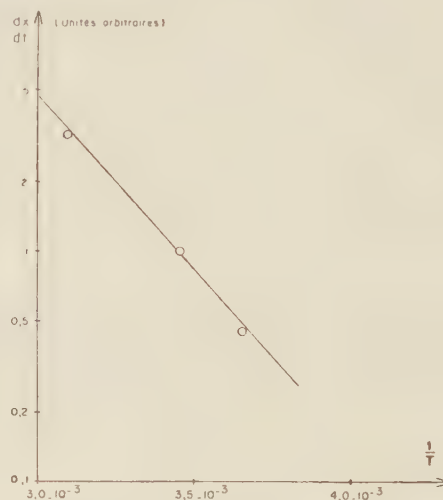


Fig. 4. — Radiolyse de solutions aérées de polystyrène dans CHCl_3 . Diagramme d'Arrhénius.

La faible valeur de $E^{\neq}$ indique que les réactions aboutissant à la dégradation ont des énergies d'activation voisines de celles des réactions compétitives, ce qui confirme le schéma proposé.

5. — Radiolyse du polystyrène en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Le tétrachlorure de carbone utilisé était le produit Merck purifié par deux distillations fractionnées. La dégradation du polystyrène était suivie viscosimétriquement et le nombre de scissions calculé comme dans le cas des solutions chloroformiques à l'aide de l'équation (XI). Par comparaison des viscosités des fractions de polystyrène dans CHCl_3 et CCl_4 nous avons évalué pour ce dernier les valeurs suivantes des coefficients de la loi (IX) :

$$\begin{aligned} k &= 6,0 \cdot 10^{-3} \\ \alpha &= 0,76 \\ ([\eta] \text{ en cm}^3/\text{g}, M \text{ en g}). \end{aligned}$$

a) IRRADIATION EN ABSENCE D'AIR.

La figure 5, courbes 1, 2 et 3 représente la radiolyse de solutions diluées de polystyrène dans CCl_4 ;

la partie initiale des courbes est grossie sur la figure insérée.

Les valeurs obtenues à 12,5 r/mn, 51,5 r/mn et 292 r/mn sont respectivement 4,41; 2,49; 1,90 scissions

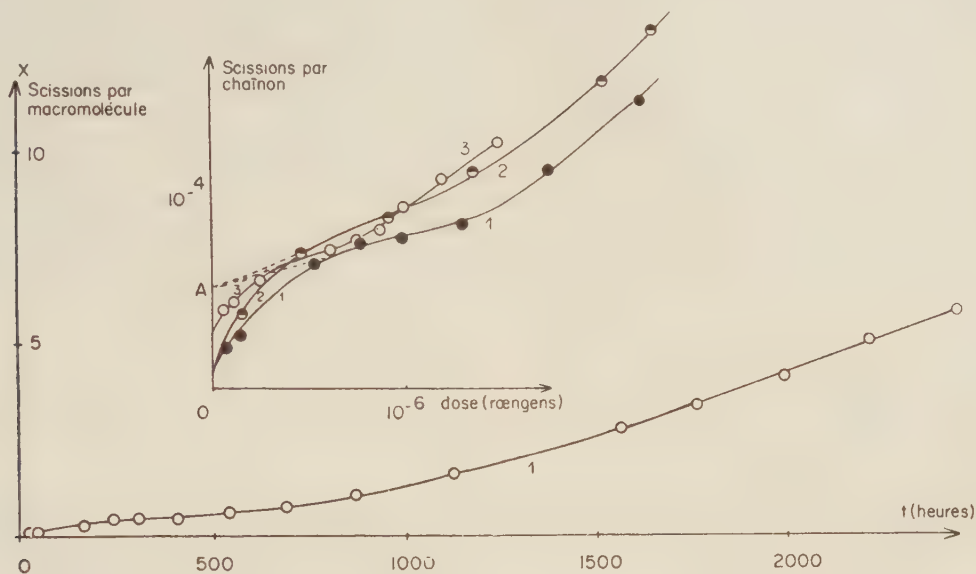


Fig. 5. — Radiolyse de solutions désaérées de polystyrène dans CCl_4 : $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ (1 et 2), $0,8 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ (3). $I = 54 \text{ r/mn}$ (1), 55 r/mn (2), 45 r/mn (3). $(\overline{M}_n)_0^* = 493\,000$ (1 et 2), $563\,000$ (3).

Les courbes se décomposent en 3 parties: une partie initiale, correspondant à une scission par 20 000 chaînons, comme dans le cas des solutions dans CHCl_3 stabilisé; une courbe partie linéaire dont la pente correspond à un G voisin de 0,5 (exprimé en scissions par 100 eV absorbés directement par le polymère), donc légèrement supérieur au G obtenu dans le cas du chloroforme contenant de l'éthanol ($G = 0,35$), enfin une partie accélérée tendant vers une droite dont la pente est supérieure à celle qu'on observe dans le chloroforme pur.

Cette dernière partie correspond sans doute comme dans le cas du chloroforme à une dégradation induite par les atomes de chlore. Le fait qu'elle n'intervienne qu'après environ $1,5 \cdot 10^6 \text{ r}$ aurait pu s'expliquer par une impureté du tétrachlorure; aussi avons-nous dans l'une des expériences (courbe 2) remplacé à la fin de la deuxième partie, ralentie, de la courbe, le solvant par du tétrachlorure de carbone frais. Or il n'y a pas eu à nouveau inhibition. Le CCl_4 ne serait donc pas directement responsable de cet effet, c'est le polymère lui-même qui évolue en trois phases successives. Peut-être est-ce l'hexachloruration très importante⁽¹⁸⁾ du polystyrène irradié dans CCl_4 qui abaisse le nombre d'atomes de chlore perdus par la réaction (3c), ou encore qui accroît la radiosensibilité directe du polystyrène.

Nous avons mesuré les rendements radiochimiques correspondant à la troisième partie, linéaire, des courbes de la figure 4 pour trois intensités différentes.

scissions par 100 eV absorbés directement par le polystyrène. Ces valeurs correspondent, à un écart moyen de 6 % près, à l'équation:

$$G_{\text{CCl}_4, \text{vide}} = 1,0 + 12 I^{-\frac{1}{2}} \quad (I \text{ en r/mn}) \quad (\text{XIII})$$

faisant apparaître nettement l'effet direct (et éventuellement de transfert d'énergie) et l'effet indirect, en $I^{-\frac{1}{2}}$ du fait de la compétition entre la décomposition des macroradicaux [réaction (4) ou (4')] et leur stabilisation par recombinaison avec les radicaux, issus du solvant, dont la concentration stationnaire est proportionnelle à $I^{\frac{1}{2}}$.

Toujours pour la dernière partie des courbes, le G mesuré à 50 °C, sous une intensité de 13 r/mn, est de 12,6 scissions par 100 eV, ce qui, comparé au G à 17 °C sous 12,5 r/mn, fournit pour la partie en $I^{-\frac{1}{2}}$, due à l'effet indirect, une énergie d'activation:

$$E_{\text{CCl}_4, \text{vide}}^{\neq} = 6,9 \text{ kcal/mole}$$

b) IRRADIATION EN PRÉSENCE D'AIR.

b) 1) Résultats.

La figure 6 représente la radiolyse de solutions aérées de polystyrène dans CCl_4 à diverses intensités d'irradiation.

On obtient, comme dans le cas du chloroforme^(1, 2),

des droites, avec une légère période d'induction comme avec CHCl_3 stabilisé.

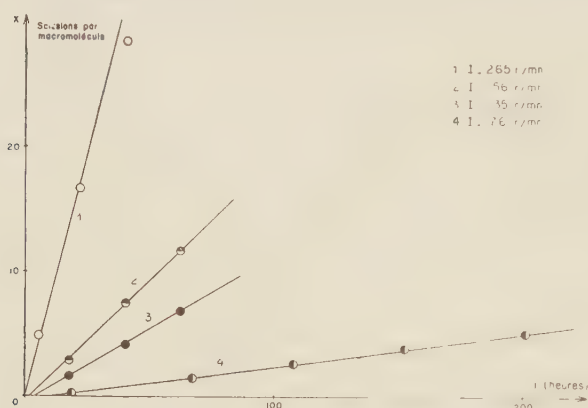


Fig. 6. — Radiolyse de solutions aérées de polystyrène dans CCl_4 ($c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$, $(\overline{M}_n)_0 = 493\,000$).

La vitesse de dégradation est représentée en fonction de l'intensité sur le tableau VI.

TABLEAU VI

Radiolyse d'une solution aérée de polystyrène dans CCl_4

I intensité (r/mn)	$\frac{dx}{dt}$ (10^{-7} scissions par chaînon par mn)	$\frac{1}{I} \frac{dx}{dt}$ (10^{-8} scissions par chaînon par r)
7,6	0,91	1,19
35	3,74	1,08
56	6,45	1,15
265	25,4	0,96

On voit que le rendement est indépendant de l'intensité pour une dose donnée. On en tire un rendement radiochimique en scissions par 100 eV absorbés par la solution :

$$G_{\text{CCl}_4, \text{ air}} = 0,75$$

Cette valeur est inférieure d'un facteur 2,4 au rendement dans CHCl_3 pur ($G = 1,80$), ce qui s'explique par le rendement radiochimique relativement faible de CCl_4 en atomes de chlore (cf. § 2).

La variation du rendement avec la concentration de polystyrène est représentée sur le tableau VII.

TABLEAU VII

Effet de la concentration sur la radiolyse de solutions aérées de polystyrène dans CCl_4 ($I = 30 \text{ r/mn}$).

Concentration (10^{-2} g/cm^3)	$\frac{1}{I} \frac{dx}{dt}$ (valeurs relatives)
0,56	1,22
0,9	1
5	0,47
10	0,060

b) 2) Discussion.

Il y a un effort d'auto-inhibition analogue à celui des solutions chloroformiques mais plus faible.

L'effet inhibiteur de l'éthanol s'observe également dans la radiolyse des solutions de polystyrène dans CCl_4 : le rendement est réduit suivant un facteur 0,64 par l'addition de 0,17 M d'éthanol (contre un facteur 0,13 pour les solutions dans le chloroforme).

Le coefficient de température est aussi moindre dans CCl_4 que dans CHCl_3 : nous avons mesuré les vitesses de dégradation radiochimique dans CCl_4 à 17° et 40 °C et obtenu :

$$\frac{v_{40^\circ}}{v_{17^\circ}} = 1,60$$

ce qui correspond à une énergie d'activation :

$$E_{\text{CCl}_4, \text{ air}}^\ddagger = 3,7 \text{ kc/mole}$$

contre 6,8 kc/mole dans le chloroforme (§ 4).

La faible énergie d'activation témoigne encore en faveur du mécanisme de dégradation oxydative que nous avons déjà proposé (2) pour le chloroforme (cf. § 1), à savoir l'interaction sans énergie d'activation notable, du macroradical $p\text{OO}\cdot$ avec un radical peroxy $\text{ROO}\cdot$ issu du solvant.

Les valeurs du rendement radiochimique de la dégradation du polystyrène, en solution dans CCl_4 , que nous avons obtenues, sont du même ordre que celles d'HENGLEIN et coll. (4) (1,6 contre 1,3 à partir de notre expression empirique XIII) pour l'irradiation en absence d'air. En présence d'air nous obtenons des valeurs supérieures d'un facteur 2,5 à celle qu'ont donnée ces auteurs (48 scissions par 100 eV absorbés par le soluté à 10^{-2} g/cm^3) ; il se peut que dans les expériences d'HENGLEIN, à intensité élevée (2300 r/mn), le renouvellement de l'oxygène soit insuffisant.

c) EFFETS PROLONGÉS.

c) 1) Effet prolongé thermique.

Les effets prolongés que présentent les solutions chloroformiques de polystyrène après irradiation en présence d'air (2) se retrouvent chez les solutions dans le tétrachlorure de carbone ; le nombre total de scissions qu'on peut observer par effet thermique, en absence d'air, après une dose donnée reçue en présence d'air, correspond à un rendement (en groupements labiles formés sur le polymère par 100 eV absorbés dans la solution) :

$$G_{\text{effet prolongé, CCl}_4} = 1,50 \pm 0,1$$

contre 1,53 dans CHCl_3 pur.

Ce rendement total de l'effet prolongé thermique est comme dans le cas du chloroforme (2), indépen-

dant de la température où on étudie l'effet prolongé, il est identique à celui de l'effet prolongé qu'on observe par irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air [cf. (2)].

L'énergie d'activation de l'effet prolongé thermique est :

$$E_{\text{effet prolongé, CCl}_4}^{\neq} = 17 \pm 2 \text{ kc/mole}$$

contre 11 kc/mole dans CHCl_3 pur et 20 kc/mole dans $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Nous avons montré dans le cas du chloroforme (1, 2) que l'effet prolongé était dû à la décomposition thermique de peroxydes formés sur le polystyrène au cours de l'irradiation en présence d'air; nous avons également indiqué que la nature de ces peroxydes dépendait du solvant : ce point se retrouve dans l'étude des solutions dans le tétrachlorure de carbone.

D'autre part le cas de CCl_4 montre que la formation de peroxydes n'exige pas la présence d'un solvant hydrogéné permettant au radical $p\text{OO}\cdot$ de se stabiliser en hydroperoxyde. Nous pensons qu'en absence d'éthanol la peroxydation s'effectue dans CHCl_3 et CCl_4 par des mécanismes tels que la réaction en un stade



ou la réaction en deux stades



suivie de $p\text{O}\cdot + \text{RO}\cdot \rightarrow p\text{OOR}$

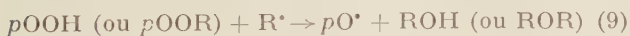
où $\text{R}\cdot$ est $\text{CCl}_3\cdot$ dans le tétrachlorure de carbone, $\text{CHCl}_2\cdot$ dans le chloroforme.

En présence d'éthanol (ou d'un autre antioxydant) on obtiendra surtout l'hydroperoxyde $p\text{OOH}$.

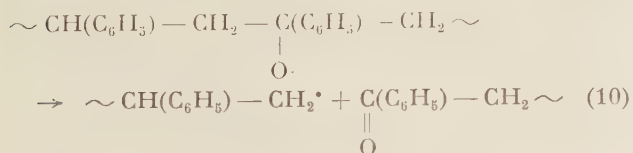
La relativement faible énergie d'activation nécessaire à la décomposition de $p\text{OOR}$ n'est pas surprenante car les peroxydes des méthanes chlorés sont peu stables.

c) 2) *Effet prolongé accéléré par irradiation sous vide.*

Dans le cas de l'irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air, la décomposition des peroxydes est induite (2) par les radicaux libres issus du solvant, suivant la réaction :



dont la grande exothermicité facilite la décomposition du macroradical $p\text{O}\cdot$ suivant le schéma :



L'irradiation en absence d'air après irradiation en présence d'air conduisait à une dégradation extrêmement rapide dans le cas des solutions dans $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2), moins rapide dans CHCl_3 pur; elle l'est encore moins dans CCl_4 . Il en résulte que la réaction (9) est plus difficile avec $p\text{OOR}$ qu'avec $p\text{OOH}$. On peut évaluer approximativement à partir des résultats expérimentaux les constantes de vitesse de cette réaction, nous admettons pour cela que la concentration stationnaire de $\text{R}\cdot$ est régie par la recombinaison de ces radicaux avec une constante de vitesse de l'ordre de $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ l.s}^{-1}$.

On calcule alors, à 17°C :

$$k_9 \sim \begin{cases} 3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ l.s}^{-1} & (\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \\ 5 \cdot 10^5 & \text{»} & (\text{CHCl}_3) \\ 7 \cdot 10^3 & \text{»} & (\text{CCl}_4) \end{cases}$$

6. — Amorçage de polymérisation vinylique par les radioperoxydes du polystyrène

On sait que la décomposition thermique d'un peroxyde dans un monomère vinylique amorce sa polymérisation radicalaire. Il était intéressant de vérifier par ce procédé l'existence de groupements peroxydiques sur le polystyrène irradié en solution aérée.

a) *Partie expérimentale.*

Pour cela nous avons séparé de son solvant le polystyrène irradié en solution dans CHCl_3 ou CCl_4 en le précipitant au méthanol et le dissolvant à nouveau à plusieurs reprises, puis séchant finalement sous vide le polymère décanté après précipitation. Ces opérations sont destinées à éliminer les peroxydes du solvant.

Le polymère est finalement introduit sous forme de solution chloroformique dans une ampoule surmontée d'un capillaire, puis à nouveau précipité, décanté et séché, enfin le monomère voulu est distillé dans l'ampoule sous le vide secondaire d'une pompe à diffusion de mercure, l'ampoule est scellée sous vide et placée dans un thermostat où la polymérisation sera suivie par le déplacement du niveau du liquide dans le capillaire.

Les monomères suivants ont été utilisés : styrène, méthacrylate de méthyle, acrylonitrile (dans un mélange avec C_6H_6).

Avec le méthacrylate de méthyle et l'acrylonitrile on obtient des copolymères greffés à tronc de polystyrène; le copolymère greffé polystyrène-méthacrylate de méthyle est caractérisé par son insolubilité, même dans le chloroforme, solvant commun aux deux homopolymères mais qui ne dissout notre

composé qu'à très grande dilution (~ 1 g/l); le copolymère greffé polystyrène-acrylonitrile est caractérisé par son insolubilité même sous forme très dispersée tant dans le chloroforme (solvant du polystyrène) que dans une solution aqueuse saturée de perchlorate de soude [qui dissout le polyacrylonitrile (²⁷)].

Le styrène donne des polymères branchés que nous n'avons pas cherché à caractériser mais qui nous ont servi à étudier la cinétique du « greffage » dans des conditions plus faciles à interpréter qu'avec le méthacrylate de méthyle et l'acrylonitrile.

Pour l'acrylonitrile, nous avons simplement calculé l'énergie d'activation de l'amorçage par une formule empirique (²⁹): $E_p \neq -\alpha E_i \neq 14 \pm 1$ kc/mole, où α est l'exposant auquel intervient k_i dans l'expression de v_y analogue à (XIV).

b) Résultats et discussion.

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau VIII.

L'incertitude sur les énergies d'activation est d'environ 3 kc/mole.

TABLEAU VIII

Polymérisation amorcée par les radioperoxydes du polystyrène.

(c : concentration du polystyrène dans la solution irradiée; (P) : concentration du polystyrène dans le mélange polymérisant; v_i vitesse d'amorçage à 20 °C; $E_i \dagger$: énergie d'activation de l'amorçage).

Solvant	Irradiation		Polymérisation				Monomère
	c (10 ⁻²) g/cm ³	I (r/mn)	Dose (10 ⁵ r)	(P) (M.l ⁻¹)	$\frac{v_i}{(P)}$ (s ⁻¹)	$E_i \dagger$ (kc/mole)	
CHCl ₃	1	33	0,65	0,11	5,5.10 ⁻¹⁰	10.	Styrène
CHCl ₃	5	34	1,41	0,84	2,9.10 ⁻¹⁰	21	MAM
CHCl ₃ + EtOH (0,17.M)	1	33	2,96	0,071	1,3.10 ⁻¹⁰	27	Styrène
CCl ₄	1	103	1,37	0,10	8,9.10 ⁻¹⁰	14	Styrène
CCl ₄	3	103	1,37	0,32	4,0.10 ⁻¹⁰	—	—
CCl ₄	5	103	1,37	0,64	2,3.10 ⁻¹⁰	27	—
CCl ₄	10	103	1,37	1,29	6,6.10 ⁻¹¹	26	—
CCl ₄	10	110	4,27	1,46	—	10	AN
CHCl ₃ + EtOH (0,17M)	0	31 0	3 0	0,046 0,11	4,6.10 ⁻¹² 6,9.10 ⁻¹²	35	Styrène —

Chaque polymérisation était effectuée successivement à 20° et 40° de manière à pouvoir évaluer l'énergie d'activation globale; la vitesse d'amorçage v_a était tirée de la formule:

$$v_y = v_a \frac{k_p(M)}{k_t} \quad (XIV)$$

où v_y est la vitesse globale de polymérisation, k_p et k_t les constantes de propagation et de terminaison, (M) la concentration du monomère.

Les constantes utilisées pour le styrène et le méthacrylate de méthyle étaient d'après MATHE-SON et coll. (²⁸).

$$k_p = 2,16.10^7 \exp \left(-\frac{7760}{RT} \right) \quad \text{styrène}$$

$$k_t = 2,59.10^9 \exp \left(-\frac{2370}{RT} \right)$$

$$k_p = 5,13.10^6 \exp \left(-\frac{6310}{RT} \right) \quad \text{méthacrylate de méthyle}$$

$$k_t = 1,36.10^9 \exp \left(-\frac{2840}{RT} \right)$$

Les deux dernières lignes sont des expériences de contrôle:

1° irradiation de solvant pur dans lequel le polystyrène est ensuite dissous, puis précipité et isolé comme dans les autres expériences, afin de vérifier que les peroxydes du solvant sont bien éliminés par le traitement;

2° polystyrène non irradié dissous dans le monomère.

On voit tout d'abord que la peroxydation décroît lorsque la concentration de polymère dans la solution irradiée croît, ce qui est conforme aux conclusions des § 4 et 5.

Pour une même concentration du polymère, 10⁻² g/cm³, la vitesse d'amorçage, rapportée à celle-ci et à la dose reçue, décroît dans l'ordre:

CHCl₃ pur > CCl₄ > CHCl₃ stabilisé, dans la proportion de 1 : 0,8 : 0,05.

Toujours à $c = 10^{-2}$ g/cm³, les énergies d'activation pour l'amorçage de la polymérisation du styrène sont de 10 kc/mole (CHCl₃), 14 kc/mole (CCl₄), 27 kc/mole (CHCl₃ stabilisé), variant de la même

façon que les énergies d'activation de l'effet prolongé viscosimétrique dans ces trois solvants (11; 17; 20).

Pour la comparaison de ces énergies d'activation, il faut tenir compte du fait que dissociation du peroxyde et amorçage de la polymérisation ne sont pas deux actes séparés mais qu'un monomère tel que le styrène peut catalyser la décomposition du peroxyde⁽³⁰⁾, ce qui explique la variation de E_a quand on passe d'un monomère à un autre.

Notons enfin que lorsque le polystyrène est irradié en solution concentrée dans CHCl_3 pur et CCl_4 , E_a augmente pour se rapprocher de sa valeur dans CHCl_3 stabilisé, ce qui provient sans doute de la formation d'hydroperoxyde suivant la réaction



du macroradical peroxyde avec les radicaux $\text{HO}_2^\bullet$ provenant des atomes H issus du polystyrène lui-même.

7. — Radiolyse d'une solution chloroformique de polystyrène sous atmosphère d'oxyde azotique.

De même que l'effet radiosensibilisateur de l'oxygène sur les cellules vivantes se retrouve en chimie des rayonnements, il est intéressant d'examiner s'il existe *in vitro* des aspects mimétiques de l'effet de NO sur la radiosensibilité des bactéries⁽³¹⁾ et des cellules de tumeurs⁽³²⁾.

La figure 7 représente la radiolyse de polystyrène dans le chloroforme pur en atmosphère de NO (quelques centimètres de mercure). La solution était soigneusement dégazée puis l'oxyde azotique, produit par pyrolyse de nitrite de baryum, était introduit dans l'ampoule viscosimétrique par congélation dans l'air liquide. Le gaz non condensable [N_2 produit également par la décomposition de $(\text{NO}_2)_2\text{Ba}$] était alors évacué et l'ampoule scellée.

La première partie de la courbe de la figure 7 (représentée grossie sur la figure de droite), est une droite dont la pente représente $1,68 \cdot 10^{-10}$ scissions par chaînon et par roentgen, soit un rendement radiochimique, calculé comme un effet direct par rapport à la seule énergie absorbée par le polymère :

$$G_{\text{NO, initial}} = 1,74$$

du même ordre de grandeur que les G observés avec le DPPH en l'absence d'air ($G = 1,9$). Ceci n'a rien de surprenant, NO étant connu comme un capteur de radicaux libres.

La dégradation croît ensuite de manière accélérée, jusqu'à une vitesse maximum de $6,22 \cdot 10^{-9}$ scissions

par chaînon et par roentgen, soit 40 fois supérieure à la vitesse initiale.

Il est clair qu'il intervient cette fois encore un effet indirect. Le rendement, rapporté à l'énergie absorbée par l'ensemble de la solution est cette fois :

$$G_{\text{NO, maximum}} = 0,47$$

inférieur d'un facteur 4 seulement au G en présence d'air.

La courbe s'infléchit enfin vraisemblablement



Fig. — 7. — Radiolyse d'une solution de polystyrène dans CHCl_3 en présence de NO.

($c = 1,0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³, $I = 32$ r/mn, $(M_n)_0 = 344\,000$).

quand tout le NO est consommé. La longueur finale des fragments n'est plus que de 65 chaînons en moyenne.

Il est impossible sans une étude cinétique détaillée d'élucider le mécanisme de ce phénomène. La forte accélération initiale plus importante encore qu'une variation en t^2 , indique qu'il y a au moins trois stades élémentaires avant la scission. Il est probable que ces étapes comprennent la formation d'un

composé nitrosyle, relativement instable, le produit final étant stabilisé en oxime.

8. — Conclusions.

Quelques conclusions nous paraissent pouvoir être tirées de cette série d'articles.

a) Nous avons vu que dans la dégradation du polystyrène par irradiation en solution, les processus endothermiques, telle que la rupture en absence d'air d'une liaison quelconque de la chaîne principale, sont tributaires essentiellement de l'effet « direct » du rayonnement sur le polymère, et éventuellement de « transfert d'énergie »; par contre les processus exothermiques, tels que la rupture de liaison faible ou en présence d'air la peroxydation et la scission oxydative ou encore la scission sous atmosphère d'oxyde d'azote avec fixation de celui-ci sont largement causés par l'effet « indirect », c'est-à-dire par les radicaux libres issus du solvant.

En fait le type de réactions — endothermique ou exothermique — obtenu par effet direct, indirect ou transfert d'énergie provient du type d'entité intermédiaire caractéristique de ces trois effets:

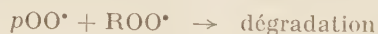
— « effet direct » si cette entité est une particule primaire du rayonnement ou un électron secondaire non encore thermalisé;

— « transfert d'énergie » du solvant au soluté si c'est une entité provenant du solvant et possédant un excès d'énergie électronique, qui transférée au soluté peut induire sa dissociation: ion moléculaire positif ou molécule excitée;

— « effet indirect » si c'est une entité provenant du solvant mais sans excès d'énergie donc incapable d'effectuer une réaction endothermique à température ordinaire: radical libre, électron de sous-excitation, ion négatif (sauf cas exceptionnel), produit moléculaire de radiolyse.

b) Quelques types de réactions observées peuvent avoir un domaine d'application plus général.

— Les réactions de disproportionnement de radicaux peroxydiques



que nous avons proposées ⁽²⁾ pour expliquer la faible énergie d'activation de la radiolyse oxydante du polystyrène en solution, sont caractéristiques des autoxydations radiochimiques; on obtient en effet par l'amorçage radiochimique de grandes concentrations de centres actifs favorisant les réac-

tions d'ordre 2, à une température assez basse pour donner une haute sélectivité aux processus à faible énergie d'activation.

Des radicaux peroxydiques peu actifs pour l'arrachement d'hydrogène — tel $HO_2^{\bullet}$ — peuvent jouer un rôle dans ce type de réactions.

— Il serait intéressant de rechercher si la grande sensibilité d'hydroperoxydes du polystyrène à l'irradiation en solution en absence d'air se retrouve chez d'autres hydroperoxydes macromoléculaires, en particulier chez les radioperoxydes des substances biologiques; dans ce cas une dose relativement faible administrée sous anoxie locale consécutivement à une irradiation en milieu oxygéné amplifierait notablement l'effet de cette dernière.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. CHAPIRO, J. DURUP, M. FOX et M. MAGAT. — in *Simposio internazionale di chimica macromolecolare*, supplemento a *La Ricerca Scient.*, 1955, 25, 207.
- (2) J. DURUP. — *J. chim. Phys.*, 1957, 54, 739; *ibid*, 746.
- (3) L. A. WALL et M. MAGAT. — *ibid*, 1953, 50, 308.
- (4) A. HENGLEIN et C. SCHNEIDER. — *Z. phys. Chem.*, 1958, 18, 56; A. HENGLEIN, K. HEINE, W. HOFFMEISTER, W. SCHNABEL, C. SCHNEIDER et H. URL. — 2^e Conférence Internationale sur l'Utilisation de l'Énergie Atomique à des Fins Pacifiques, Genève 1958.
- (5) W. COOPER et W. H. STAFFORD. — 2^e Conférence Internationale sur l'Utilisation de l'Énergie Atomique à des Fins Pacifiques, Genève, 1958.
- (6) G. CRONHEIM et P. GUNTHER. — *Z. phys. Chem.*, 1930, B9, 201.
- (7) R. W. HUMMEL, A. B. VAN CLEAVE et J. W. T. SPINKS. — *Can. J. Chem.*, 1954, 32, 522.
- (8) H. J. SCHUMACHER et K. WOLFF. — *Z. phys. Chem.*, 1934, B 25, 161; *ibid*, B 26, 453.
- (9) J. W. SCHULTE, J. F. SUTTLE et R. WILHELM. — *J. am. chem. Soc.*, 1953, 75, 2222.
- (10) J. TEPLY et J. BEDNAR. — 2^e Conférence Internationale sur l'Utilisation de l'Énergie Atomique à des Fins Pacifiques, Genève, 1958.
- (11) E. H. LYONS et R. G. DICKINSON. — *J. am. chem. Soc.*, 1935, 57, 443.
- (12) G. CHILTZ, G. MARTENS et A. M. MAHIEU. — *Nature*, 1957, 180, 1068.
- (13) L. BOUBY. — *Thèse de Doctorat de Chimie Physique*, Paris 1957.
- (14) J. W. SCHULTE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 4643.
- (15) J. DURUP. — *J. Chim. phys.*, 1954, 51, 64.
- (16) J. OTH et V. DESREUX. — *Bull. Soc. chim. belges*, 1954, 63, 285.
- (17) A. CHAPIRO. — *C.R. Acad. Sci.*, 1951, 233, 792.
- (18) P. TEYSSIE et G. SMETS. — in *Simposio internazionale di Chimica macromolecolare*, supplemento a *La Ricerca Scient.*, 1955, 25, 187.
- (19) H. H. G. JELLINEK. — in *Polymer Degradation Mechanisms*, Natl Bur. Stand., 1953, 1.
- (20) H. C. BEACHELL et S. P. NEMPHOS. — *J. Polym. Sci.*, 1957, 25, 173.
- (21) C. H. BAMFORD et M. J. S. DEWAR. — *Faraday Soc. Disc.*, 1947, 2, 314.

- (22) N. N. SEMENOV. — *Quelques problèmes de cinétique et de réactivité chimiques*. Moscou, 1958, Chap. 1^{er}.
- (23) D. J. METZ et R. MESROBIAN. — *J. Polym. Sci.*, 1955, **16**, 345.
- (24) V. M. JUR'EV, A. N. PRAVEDNIKOV et S. S. MEDVEDEV. — *Dokl. Akad. Nauk*, 1959, **124**, 335.
- (25) N. GRASSIE. — *Chem. and Ind.*, 1957, 537.
- (26) W. HAHN et H. LECHTENBÖHMER. — *Makrom. Chem.*, 1955, **16**, 50.
- (27) P. LEBEL. — *Thèse*, Paris 1957.
- (28) E. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILACQUA et E. J. HART. — *J. am. chem. Soc.*, 1949, **71**, 497; *ibid*, 1951, **73**, 1700.
- (29) R. BENSASSON. — Communication privée.
- (30) G. SCHRÖDER. — *J. Polym. Sci.*, 1958, **31**, 309.
- (31) P. HOWARD-FLANDERS. — *Nature*, 1957, **180**, 1191; P. HOWARD-FLANDERS, P. JOCKEY. — *Rad. Res.*, 1958 **9**, 131.
- (32) L. H. GRAY, F. O. GREEN et C. A. HAWES. — *Nature*, 1958, **182**, 952.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« Les réactions ions positifs-molécules en phase gazeuse. »

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 Juin 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.
